Synthese doppelt ungesättigter Aldehyde
Zur Kenntnis höhermolekularer verzweigter Fettsäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

zu

Frankfurt a./M.

vorgelegt von

Walter Körber

aus Berlin

1936

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

Referent:

Prof. Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. I. 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

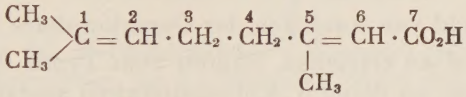
https://archive.org/details/IA41547420_0015

Theoretischer Teil.

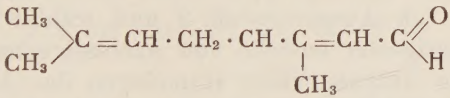
I. Synthese doppelt ungesättigter Aldehyde.

Anschließend an die Untersuchung von J. v. Braun und H. v. Leibitz[1]) habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, doppelt ungesättigte Aldehyde vom Typus des Citrals zu synthetisieren, die anstelle der zur Karbonylgruppe in β-Stellung befindlichen Methylgruppe die Isopropyl- und Propylgruppe tragen und in ihrer geruchlichen Nuance von Interesse sein können.

Das Prinzip der Darstellung bestand in der Reduktion von ungesättigten Säuren vom Geraniumsäuretypus



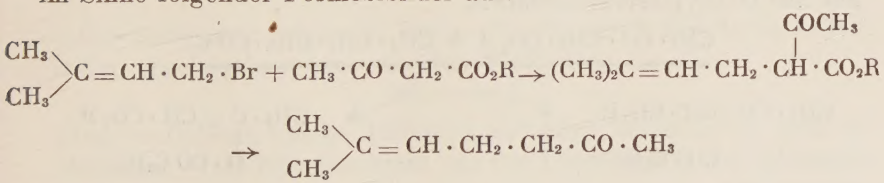
zu den Analogen des Citrals.



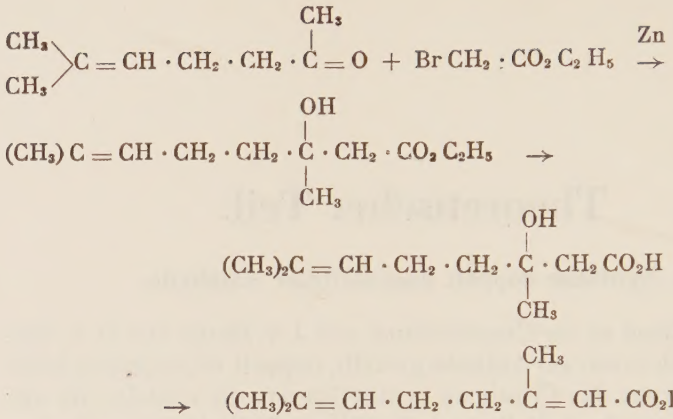
Die gestellte Aufgabe ließ sich also zunächst darauf zurückführen, Analoga der Geraniumsäure darzustellen. Den Grundkörper, die Geraniumsäure, bauen drei Ausgangsmaterialien

1. Isoprenbromid,
2. Azetessigester,
3. Bromessigester

im Sinne folgender Formelbilder auf:



[1]) Diss., Frankfurt a. M. 1935.



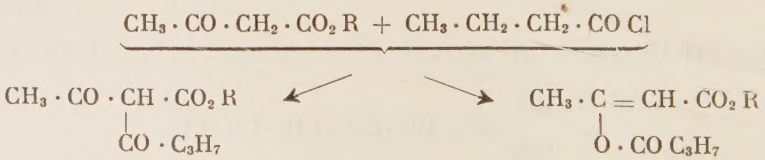
Es ist hieraus ohne weiteres ersichtlich, daß bei gleicher Synthese aber Variation der Ausgangstoffe

1. des ungesättigten Alkylhalogenids,
2. des Acylessigesters,
3. des Halogenfettsäureesters

eine große Anzahl von Analogen der Geraniumsäure möglich ist.

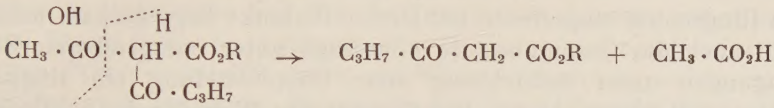
Um mein Ziel zu erreichen, Säuren vom Typus der Geraniumsäure zu erhalten, an deren 5. Kohlenstoffatom anstatt der Methylgruppe die Propyl- oder Isopropylreste als Substituenten enthalten sind, veränderte ich Ausgangsstoff 2 und wählte den Butyryl- bzw. Isobutyrylessigester anstelle von Azetessigester. Es bestand also zunächst die Aufgabe, diese Homologen des Azetessigesters in genügender Menge darzutellen.

Nach Bouvault und Bongert[2]) wurde deren Synthese in der Weise vorgenommen, daß man Natriumazetessigester mit Buttersäurechlorid umsetzte und das sodalösliche C-Acylderivat des Butyrylazetessigesters vom sodaunlöslichen O-Acylderivat trennte. Ich stellte fest, daß sich die Ausbeute der Reaktion auf 60% der Theorie treiben läßt, wobei 35% auf das C-Acylderivat und 25% auf das O-Acylderivat entfallen.



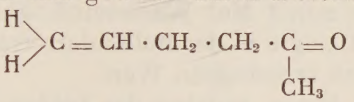
[2]) Bl. 27. (II) 1044, 1068, 1161. (1902).

Hierauf versuchte ich das anfallende O-Acylderivat nach Claisen und Haase[3]) mittels Kaliumcarbonat in das C-Acylderivat umzulagern, was nur mit niedrigen Ausbeuten gelang. Der entstehende Diketoester erleidet nun beim Kochen mit der in Wasser gelösten aequvalenten Menge Alkalihydroxyd eine hydrolytische Spaltung, und zwar hauptsächlich in der Weise, daß der kleinere $CH_3 . CO$-Rest als Essigsäure abgespalten wird.

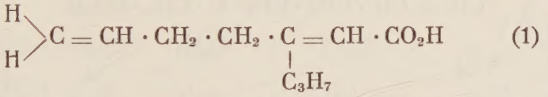


Neben dieser Spaltung, die in einer Menge von ca. 80% der Theorie verläuft, finden in geringerem Maße andere statt, bei denen Methylpropylketon, Azetessigester und Buttersäure gebildet werden.

In den so erhaltenen Butyrylessigester führte ich darauf den Allylrest ein und gewann durch Ketonspaltung das Keton.



Dieses wurde der Reformatzkischen Reaktion mit Bromessigester und Zink unterworfen, um zu folgender Säure des Geraniumsäuretypus zu gelangen.



(1)

Während ich mit dieser Synthese beschäftigt war, beobachteten J. v. Braun und H. v. Leibitz an ähnlichen Säuren ein unerwartetes optisches Verhalten, welches auch ich an dem obenstehenden Körper feststellen konnte. Die Molekularrefraktion der Säure (1) errechnet sich zu

$$MR = 49{,}541$$

für $C_{10}H_{16}O'O''\overline{]}_2$ + Inkrement für ein System konjugierter Doppelbindungen (C=C—C=O).

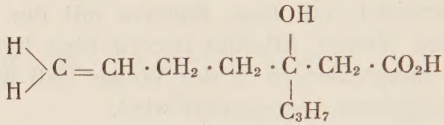
Tatsächlich aber zeigte die Säure (1), die durch mehrfache Destillation gereinigt worden war, den Wert von

$$MR = 48{,}1 \ .$$

Diese auffallend starke Differenz zwischen errechnetem und gefundenem Wert läßt sich nicht aus der Ungültigkeit des Inkremen-

[3]) B. 33. 3780 (1900).

tes für diesen Fall erklären, da es für die verschiedensten Säuren ausnahmslos gültig ist, sondern legte den Gedanken nahe, daß bei der Wasserabspaltung aus der Oxysäure



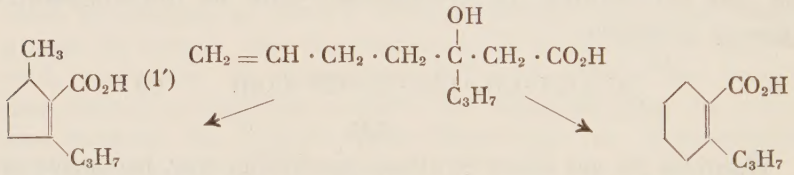
ein Ringschluß eingetreten ist. Dieser Gedanke liegt deshalb nahe, weil auch die Geraniumsäure allerdings unter energischeren Bedingungen unter Aufrichtung einer Doppelbindung ein ringgeschlossenes System bildet. Der theoretische Wert für die cyklische Säure

$$MR = 47{,}87$$

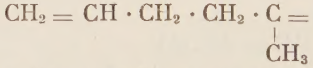
für $C_{10}H_{16}O'O''\urcorner_1$ + Inkrement für (C=C—C=O)

stimmt mit dem gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Einen weiteren Beweis für den Ringschluß bildete die Hydrierung, bei der erwartungsgemäß nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Das Dihydroprodukt zeigte in der Molekularrefraktion keine Abweichung vom theoretisch errechneten Wert.

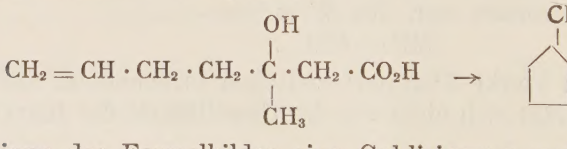
Es erhebt sich nun die Frage, welcher der beiden theoretisch möglichen Ringschlüsse eingetreten ist?



Aus Analogiegründen kann man annehmen, daß die Bildung eines Fünfringes stattgefunden hat. J. v. Braun und v. Leibitz wollten die Säure,



die der mit (1) bezeichneten strukturell verwandt ist, synthetisieren und fanden dabei, daß bei der Wasserabspaltung aus der zunächst erhaltenen Oxysäure



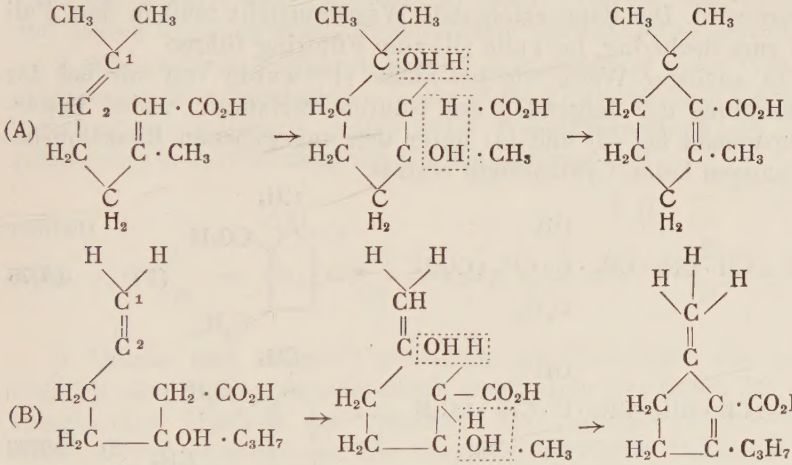
im Sinne des Formelbildes eine Cyklisierung zum Fünfring ein-

trat. Sie bewiesen das durch oxydativen Abbau zu der schon bekannten Ketosäure.

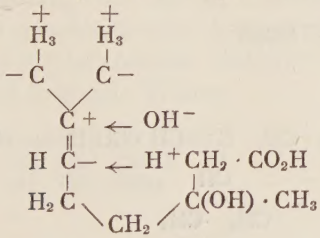
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CO_2H$$

Ich konnte also auf eine exakte Beweisführung verzichten.

Läßt sich nun ein Grund angeben, warum hier ein Ringschluß zum Fünfring (B) und nicht wie bei der Geraniumsäure (A) zum Sechsring eingetreten ist? Die eben genannten Autoren geben auf diese Frage folgende Antwort: Der Cyklisierungsprozeß wird in beiden Fällen eingeleitet durch eine Wasseranlagerung, welche verschieden verlaufen kann und durch eine dann folgende Wiederabspaltung der Elemente des Wassers.

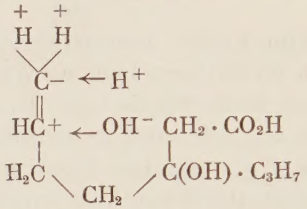


Warum findet nun die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung zwischen C_1C_2 bei der Oxysäure (B) in umgekehrter Weise wie bei der Geraniumsäure (A) statt? Wahrscheinlich liegt das entgegengesetzte Verhalten in beiden Fällen daran, daß die Doppelbindung durch die verschiedenen an C_1 stehenden Substituenten ein entgegengesetztes Dipolmoment erhält. Die an der Geraniumsäure (A) an C_1 befindlichen Methylgruppen bewirken als sog. „Elektronenakceptoren“ folgende Verteilung der Polaritäten,



(A)

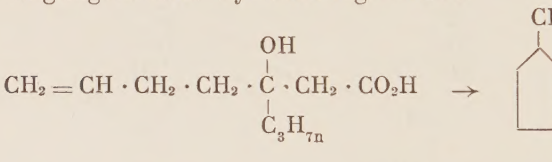
während bei der Oxysäure (B) die Wasserstoffatome an C_1 als sog. „Elektronendonatoren" wirksam sind, wodurch in diesem Falle der Dipol C_1—C_2 die umgekehrte Lage hat.



(B)

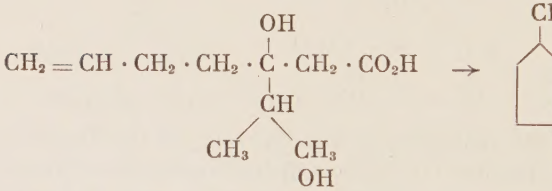
Die Wasseranlagerung erfolgt in beiden Fällen nun so, daß an den positiven Teil des Dipols OH^- und an den negativen H^+ angelagert wird. Der dann erfolgende Wasseraustritt muß in dem Fall (A) zum Sechsring, im Falle (B) zum Fünfring führen.

In analoger Weise wie bei Säure (1′) wurde von mir bei der Darstellung der folgenden drei Säuren verfahren, wobei erwartungsgemäß bei (3) und (4) unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine Cyklisierung eintrat.

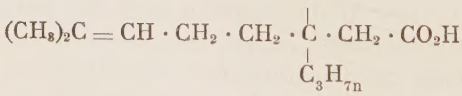


Dichten:

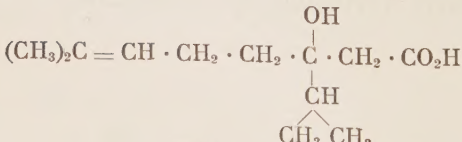
(1′) 0,9775



(2) 0,9792



(3) 0,9589



(4) 0,9558

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. v. Braun und H. v. Leibitz zeigt sich beim Vergleich der Dichten der 4 Säuren, daß die der ringgeschlossenen (1′) und (2) größer als die der offenen (3) und (4) sind.

Bevor auf das Verfahren eingegangen wird, nach welchem das so gewonnene Material durch Reduktion in die entsprechenden ungesättigten Aldehyde überführt wurde, möchte ich einen Überblick über die Methoden der Darstellung von ungesättigten Aldehyden geben.

1. Man kann die niedrigen Glieder, das Acrolein und seine Homologen, Methyl- und Äthylacrolein durch Erhitzen von Glycerin und dessen Homologen mit wasserentziehenden Mitteln gewinnen [4]).

2. Ein anderes Verfahren beruht gleichfalls auf einer Wasserabspaltung. Man kondensiert je ein Molekül zweier gleicher oder verschiedener Aldehyde, wobei unter Wasserabspaltung die Doppelbindung in α, β-Stellung zur Carbonylgruppe tritt.

$$C_nH_{2n+1}\,C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\ |\\ CH_2\cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix} \rightarrow C_nH_{2n+1}\,CH=\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\ |\\ C\cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix} + H_2O$$

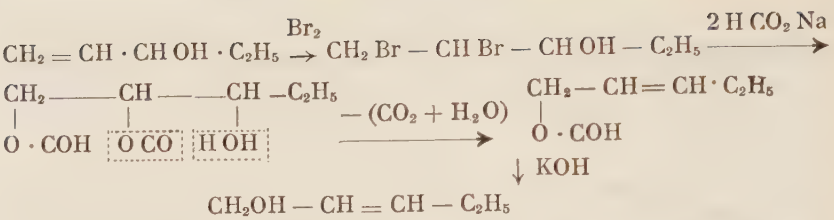
3. Delaby und Allègre [5]) gewannen die Homologen des Acroleins bis zum Isoamylacrolein durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden Alkohole und arbeiteten eine spezielle Methode zur Synthese der letzteren aus. Die Vinylalkylkarbinole sind leicht zugänglich, wenn man vom Acrolein ausgeht und dieses mit Alkylmagnesiumverbindungen behandelt.

$$CH_2=CH\cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + R\cdot Mg\cdot Br + H_2O$$
$$\rightarrow CH_2=CH\cdot CH(OH)\cdot R + MgBr(OH)$$

Die gebildeten sekundären ungesättigten Alkohole unterliegen bei der Behandlung mit Brom, Umesterung mit ameisensaurem Natrium und anschließender Verseifung einer Umlagerung zu primären β-Alkylallylalkoholen. Delaby [6]) gewann z. B. den β-Äthylallylalkohol auf folgende Weise:

---

[4]) Henninger, A. ch. 7, 217.
[5]) C. r. 152, 1467 (1931).
[6]) C. r. 181, 722 (1925).



Die Alkohole lassen sich nun durch vorsichtige Oxydation mit Chromschwefelsäure, die die doppelte Bindung nur wenig angreift, in die gewünschten Aldehyde verwandeln. Dieses elegante Verfahren liefert jedoch in den höheren Reihen nur sehr mäßige Ausbeuten.

4. Außerdem gibt es noch zwei Methoden der Darstellung von ungesättigten Aldehyden, die Chlorwasserstoffabspaltung aus gechlorten Aldehyden und die Wasserabspaltung aus Oxyaldehyden. Kekulé[7]) gewann z. B. den Crotonaldehyd durch Kochen von β-Chlorbutyraldehyd mit Schwefelsäure, Wurtz[8]) den gleichen durch Einwirkung von Eisessig auf β-Oxy-butyraldehyd.

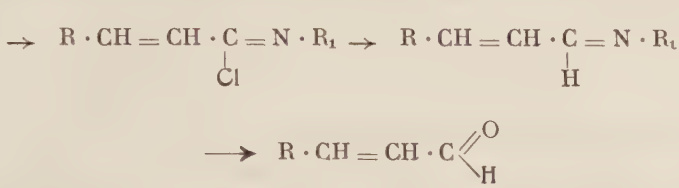
Von all diesen Verfahren ist nur das an zweiter Stelle angeführte auch zur Gewinnung von doppelt ungesättigten Aldehyden benutzt worden. So stellte R. Kuhn[9]) beispielsweise Hexadienal her durch Kondensation von Crotonaldehyd und Acetaldehyd, wobei sich Amine, besonders Piperidin als wirksames Kondensationsmittel erwiesen.

Ein Weg der Synthese der dem Citral ähnlich gebauten doppelt ungesättigten Aldehyde bietet sich, wie eingangs erwähnt, durch Reduktion der entsprechenden Säuren vom Geraniumsäuretypus. Man führt die Säuren in ihre Calziumsalze über und erhitzt dieselben mit ameisensaurem Calzium, wobei die Aldehyde gebildet werden, jedoch in sehr geringer Ausbeute.

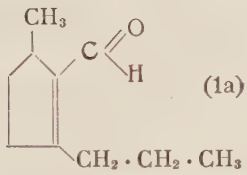
Ein besseres Reduktionsverfahren gaben J. v. Braun und W. Rudolph[10]) an, bei welchem sie folgendermaßen vorgingen: Eine ungesättigte Säure vom Typus z. B. der Geraniumsäure wird über ihr Chlorid in das Anilid verwandelt, das hierauf in das beständige Imidchlorid überführt wird. Dieses wird dann mittels Chromchlorür in ätherischer Lösung der Reduktion zur Schiffschen Base unter-

[7]) A. 162, 100.
[8]) C. r. 74, 1363.
[9]) C. (1930) II. 2632.
[10]) B. 67. 269. (1934).

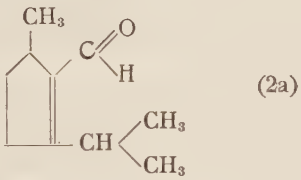
worfen, die bei anschließender Hydrolyse den Aldehyd liefert. Der Vorgang der Reaktion wird formelmäßig so dargestellt:



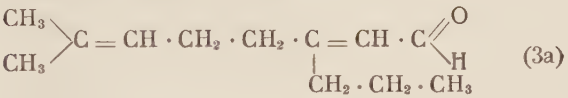
Nach diesem Verfahren stellte ich nun, dem eigentlichen Ziel der Arbeit entsprechend, aus den 4 Säuren folgende 4 Aldehyde her:



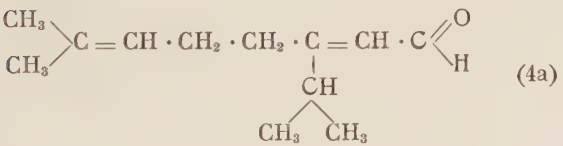
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

Wieder übereinstimmend mit den Resultaten von J. v. Braun und v. Leibitz bei ähnlichen Aldehyden ergab sich in geruchlicher Beziehung ein grundlegender Unterschied der ringgeschlossenen gegenüber den offenen Aldehyden. Die beiden ersteren riechen beide gras-heuartig, wobei merkwürdigerweise die Isopropylgruppe im Vergleich mit der Propylgruppe in der Geruchsnuance keinen Unterschied hervorruft. Anders liegen die Verhältnisse bei den offenen Aldehyden; (3a) zeigt einen wenig angenehmen fettartigen Geruch, wogegen hier die Wirkung der Isopropylgruppe in (4a) durch eine wesentlich frischere, pfefferminzartige Nuance in Erscheinung tritt.

II. Zur Kenntnis höhermolekularer verzweigter Fettsäuren.

Die in der Natur sich vorfindenden Monokarbonsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_2O_2$ (worin $n > 15$) gehören der unverzweigten aliphatischen Reihe an. Sie bilden in Form ihrer Ester mit niedrig- oder hochmolekularen Alkoholen, am häufigsten mit Glycerin die tierischen und pflanzlichen Fette. Außer ihnen spielt noch eine Reihe von einfach oder mehrfach ungesättigten Säuren als Bestandteil der Öle in der Natur eine Rolle. Sie alle sind unverzweigter Natur.

Es war darum interessant, daß eine fettbildende Monokarbonsäure isoliert werden konnte, die optisch aktiv ist und somit mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und eine Verzweigung haben muß. R. J. Anderson [11]) isolierte aus menschlichen Tuberkelbazillen eine Monokarbonsäure, die er als „Phtysische Säure" bezeichnete und die höchst wahrscheinlich mit den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure das Tuberkelfett bildet, jenen Fettpanzer, der diese Bakterien schützt und sie im Gegensatz zu fast allen anderen Arten, sogar gegenüber verdünnten Säuren widerstandsfähig macht. Die genaue Zusammensetzung der Säure ist noch nicht sicher, doch konnte Anderson angeben, daß sie höher molekular und optisch aktiv ist.

Ich habe es mir nun zur Aufgabe gestellt, einige solche höher molekulare Fettsäuren mit verzweigter Kette darzustellen, die unter Umständen von physiologischem Interesse sein können. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß auch sie mit Glycerin ein säurebeständiges Fett liefern und weiterhin, daß sie gewisse toxische Eigenschaften besitzen. Ich richtete mein Augenmerk besonders auf die Frage, mit welcher Leichtigkeit sich bei ihrer Darstellung Arbeitsmethoden anwenden lassen, die man von niedriger molekularem Material her kennt und weiterhin, wie es sich mit ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrer Destillierbarkeit verhält, um

[11]) C. (1928) II. 257; C. (1929) II. 2057.

mir so ein Bild über den zur Gewinnung dieses hochmolekularen Materials führenden Weg zu machen. Beide Fragen habe ich eingehend an drei von mir dargestellten Repräsentanten geprüft; unerledigt blieb zunächst noch die Frage, mit welcher Leichtigkeit bei diesen durch Gegenwart asymmetrischer C-Atome charakterisierten Verbindungen, die bei der Synthese natürlich in inaktiver Form anfallen, die Spaltung in optisch einheitliche Individuen durchführbar ist.

Die bisher bekannten Methoden gestatten, insbesondere die Gewinnung der folgenden Typen von verzweigten Säuren:

I. Fettsäuren, bei denen sich die Verzweigungen in Nachbarstellung zueinander befinden.

$$R \cdot CH_2 \cdot \underset{R_1}{CH} \cdot \underset{R_2}{CH} \cdot \underset{R_3}{CH} \cdot \cdots \cdot \underset{R_n}{CH} \cdot CO_2H$$

II. Fettsäuren, bei denen die Verzweigungen durch je eine CH_2-Gruppe getrennt sind.

Bei diesem Typ II läßt sich wiederum unterscheiden

a) solche, die eine Verzweigung in β-Stellung zur Carboxylgruppe tragen.

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{R_1}{CH} \cdot CH_2 \cdot \underset{R_2}{CH} \cdot CH_2 \cdot \underset{R_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot \cdots \cdot \underset{R_n}{CH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

b) solche, die eine Verzweigung in α-Stellung zur Carboxylgruppe tragen.

$$R \cdot CH_2 \cdot \underset{R_1}{CH} \cdot CH_2 \cdot \underset{R_2}{CH} \cdot CH_2 \cdot \underset{R_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot \cdots \cdot \underset{R_n}{CH} \cdot CO_2H$$

Zur Synthese der Säuren vom Typus I verfuhr Willstätter[12]) so, daß er mehrfach benachbart verzweigte Ketone mit Jodfettsäureester und Zink nach Reformatzki umsetzte, aus dem gebildeten Oxyester Wasser abspaltete und die ungesättigten Ester zu den Säuren verseifte, welche dann der Hydrierung unterworfen wurden. Z. B.

$$CH_3 \cdot CHJ \cdot CO_2R + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{C(OH)} \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CO_2R$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{C} = \underset{CH_3}{C} \cdot CO_2R \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{C} = \underset{CH_3}{C} \cdot CO_2H$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CO_2H$$

[12]) A. 418. S. 148/160.

Diese Methode ließ sich aber nicht anwenden zur Gewinnung von Säuren mit mehr als 4 benachbarten Verzweigungen, da sich aus den im Verlauf der Synthese auftretenden Oxysäuren kein Wasser abspalten läßt, sondern die entsprechenden Lactone gebildet werden.

H. Rupe und E. Willi[13]) arbeiteten bei der Darstellung der Säuren vom Typus IIa auf folgende Weise. Ein Keton wurde der Einwirkung vom Bromessigester und Zink unterworfen und aus dem gebildeten Oxyester Wasser abgespalten. Der Ester wurde hierauf katalytisch hydriert, zur Säure verseift und diese in ihr Chlorid verwandelt. Durch Behandlung desselben mit einer zinkorganischen Verbindung gelangten sie zu einem neuen Keton, mit welchem sich die gleiche Folge von Reaktionen wiederholen ließ, wodurch sie eine stärker verzweigte Karbonsäure erhielten.

Z. B.

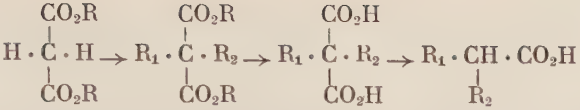
1. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_3$
   | + Bromessigester + Zn
   ▼ $-H_2O$
2. $CH_3(CH_2)_7 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CO_2C_2H_5$
   | + H_2 und verseift
   ▼
3. $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
   | Säurechlorid + $Zn(CH_3)_2$
   ▼
4. $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
   | + Bromessigester + Zn
   ▼ $-H_2O$
5. $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CO_2C_2H_5$

usf.

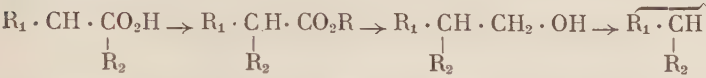
Die beiden gebräuchlichsten Verfahren zur Gewinnung von Monokarbonsäuren vom Typus IIb sind die Malonester- und Azetessigestersynthese, die auch von mir angewendet wurden.

Ich wählte den von E. Chargaff[14]) beschrittenen Weg, der mit einer Malonestersynthese beginnt. Das Prinzip derselben ist kurz skizziert folgendes: Durch Einwirkung zweier verschiedener Alkylbromide auf Natriummalonester werden die Reste R_1 und R_2 anstelle der beiden leicht beweglichen Wasserstoffatome eingeführt, der substituierte Malonester verseift und dekarboxyliert, wodurch man zu einer Monokarbonsäure mit verzweigter Kette gelangt.

[13]) Helv. Chim. A. 15. 842 (1932).
[14]) B. 65, 745 (1932).

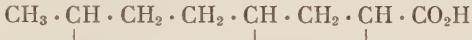


Die so gewonnene Säure wurde hierauf verestert und dieser nach Bouvault Blanc [15]) mit Alkohol und Natrium zum verzweigten Alkohol reduziert, der sich leicht ins Bromid verwandeln ließ.

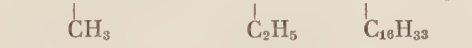


Mit diesem Bromid R_3Br ließ sich dann eine zweite Malonestersynthese ausführen, wobei eine stärker verzweigte und höher molekulare Fettsäure resultierte. Das Verfahren ist, bis auf die mit schlechter Ausbeute verlaufende Esterreduktion in allen Stufen gut durchführbar.

Nach dieser Methode stellte ich zunächst die folgenden verzweigten Fettsäuren dar:

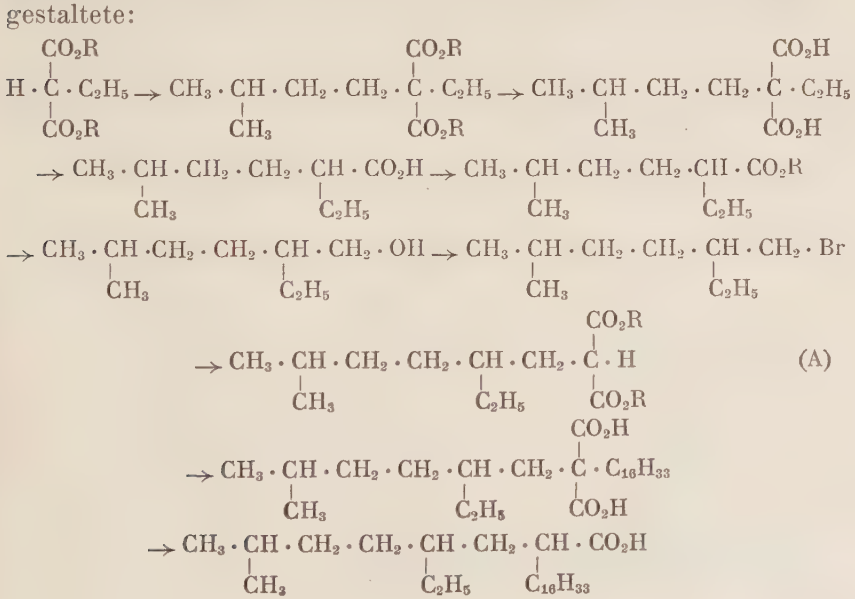


(1)



(2)

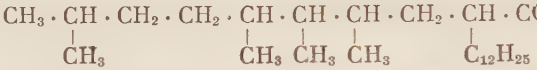
deren Synthese sich entsprechend obigem Schema folgendermaßen gestaltete:



(A)

Zur Darstellung der Fettsäure (2) wurde wie eben beschrieben verfahren, indem ich die Verbindung (A) mit Stearylbromid umsetzte.

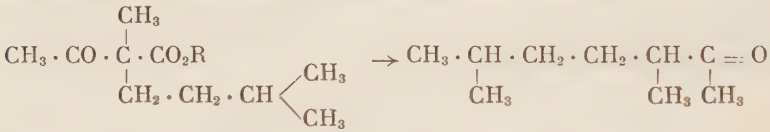
Da das Willstättersche Verfahren zur Gewinnung sehr hochverzweigter Fettsäuren nicht gangbar ist, erreichte ich die Synthese einer Monokarbonsäure, die außer einer Reihe benachbarter Verzweigungen eine weitere durch eine CH_2-Gruppe getrennte enthält



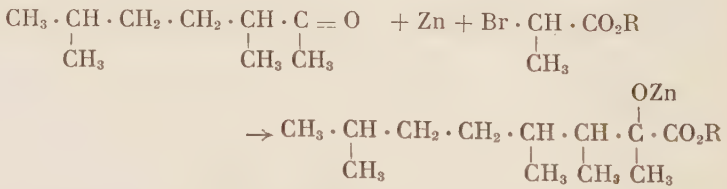
(3)

durch eine Kombination des Willstätterschen und Chargaffschen Verfahrens.

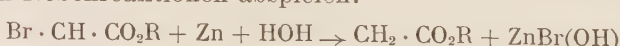
Ich ließ Methylazetessigester mit Isoamylbromid reagieren und unterwarf das Reaktionsprodukt der Ketonspaltung.

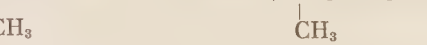


In Anlehnung an Willstätter setzte ich dann dieses Keton nach Reformatzki[16]) mit Zink und α-Brompropionester um, wobei ich an Oxysäure nur 10% der Theorie gewann, obgleich beinahe die gesamte angewandte Zinkmenge an der Reaktion teilgenommen hatte. Das legte den Gedanken nahe, daß sich der Brompropionester wohl schnell mit Zink umsetzt, daß aber das Keton mit der zinkorganischen Verbindung nur sehr langsam reagiert, daß sich also neben der Hauptreaktion



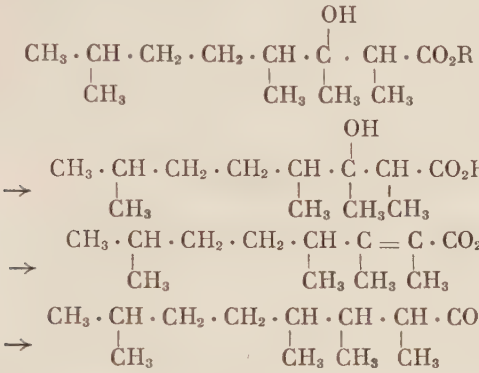
die beiden Nebenreaktionen abspielen:

1. 

2. 

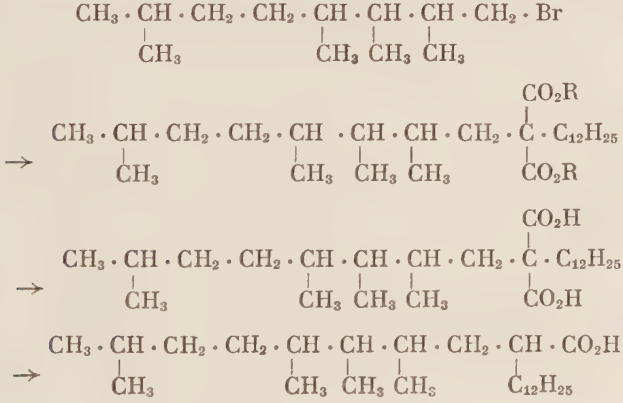
[15]) C. (1903) II. 418; C. (1905) III. 1700.
[16]) B. 20. 1212 (1887); B. 20. 2838 (1895).

Ein Versuch, bei dem ich den Brompropionester allein mit Zink reagieren ließ, ergab, daß der Brompropionester fast quantitativ zum Propionester reduziert wird. Es wurde darum die anfängliche Reaktion so variiert, daß das 3,6-Dimethylheptanon-(2) stets in großem Überschuß vorhanden war. Tatsächlich ließ sich hierdurch die Ausbeute an Oxyester auf 20% der Theorie verbessern. Den 2, 3, 4, 7-Tetramethyl-3-oxyoktansäure-äthylester verseifte ich dann und spaltete aus der Oxysäure Wasser ab.



Die gewonnene ungesättigte Säure wurde am Palladiumkontakt katalytisch hydriert.

In Verfolg des Weges von Chargaff wurde die gesättigte Säure verestert, in der früher angegebenen Weise zum entsprechenden Alkohol reduziert und der Alkohol in das Bromid verwandelt. Dieses wurde hierauf mit Natriumduodecylmalonester umgesetzt, das Reaktionsprodukt verseift und der Dekarboxylierung unterworfen.



Von sythetischem Interesse wäre weiterhin eine hochmolekulare Fettsäure gewesen, die einen langen Alkylrest z. B. $C_{15}H_{31}$ — oder $C_{17}H_{35}$ — als Seitenkette nicht α-ständig zur Carboxylgruppe wie die Säure (3), sondern in größerer Entfernung von der Carboxylgruppe trägt, etwa am δ-ständigen Kohlenstoffatom. Bei analoger Synthese wie bei Säure (3) hätte ich ausgehen müssen vom Palmitinyl- oder Stearinylessigester.

$$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2R \qquad C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2R$$

Die Darstellung dieser Homologen des Azetessigesters versuchte ich in der gleichen Weise wie die des Butyryl- oder Isobutyrylessigesters auszuführen. Die Chloride der Palmitin- bzw. Stearinsäure wurden mit Natriumazetessigester umgesetzt, worauf das C-Acylderivat der Spaltung mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd unterworfen werden sollte.

$$\underbrace{C_{15}H_{31} \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2R}$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot C_{15}H_{31}}{\overset{|}{C}}H \cdot CO_2R \qquad CH_3 \cdot CO = \underset{\displaystyle CO \cdot C_{15}H_{31}}{\overset{|}{C}} \cdot CO_2R$$

Nun zeigte sich aber im Verlaufe der Aufarbeitung, daß sich das C-Acylderivat des Palmitinyl- oder Stearinylazetessigesters vom O-Acylderivat weder durch Sodalösung noch durch 2n-Natronlauge trennen läßt. Deswegen wurde die Synthese nicht weiter verfolgt.

Experimenteller Teil.

Teil I.

Darstellung von Butyrylessigester.

1. Butyrylacetessigester.

Zu 34 g (1,48 Mol) Natriumdraht in 600 ccm trockenem Äther, wurden langsam 194,6 g (1,48 Mol) Acetessigester zugetropft. Es trat heftige Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein. Der Kolbeninhalt blieb dann noch 14 Stunden in gelindem Sieden. Hierauf wurden unter Eiskühlung 157 g (1,48 Mol) Butyrylchlorid langsam zugetropft, wobei die weiße aufgeblähte Masse unter Aufschäumen zusammenfiel und sich in eine gelbe trübe Flüssigkeit verwandelte, die noch 22 Stunden am Wasserbad erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt zeigte nach dieser Zeit nur noch schwach saure Reaktion. Man brachte das ausgefallene Natriumchlorid mit Wasser in Lösung und schüttelte die ätherische Lösung der C- und O-Acylderivate 16 mal mit konzentrierter Sodalösung. Diese wurde jedesmal angesäuert, wobei sich das C-Acylderivat als gelbes Öl abschied. Man ätherte hierauf zweimal aus, vereinigte die ätherischen Auszüge, trocknete mit Calziumchlorid, vertrieb den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf:	bis 114°	12 g	farblos
Hauptm.:	114—117°	110,5 g	farblose Flüssigkeit
Rückst.:		etwa 1 g	dunkel gefärbt.

Ausbeute: 36% der Theorie.

Die ätherische Lösung des sodaunlöslichen O-Acylderivates wurde gesondert mit Calziumchlorid getrocknet, abgeäthert und destilliert.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf	bis 117°	8,5 g	farblos
Hauptm.:	117°	96 g	farblose Flüssigkeit
Rückst.:	über 117°	etwa 2 g	braun.

Ausbeute: 26,1% der Theorie.

2. Umwandlung des O-Butyrylacetessigesters in C-Butyrylacetessigester.

7 g des O-Acylderivates wurden in der dreifachen Menge trockenen Essigesters gelöst, dazu 6,7 g ($1^1/_2$ Mol) völlig trockenes Kalziumcarbonat und wenig Acetessigester (auf 10 g Butyrylessigester 1 g Acetessigester) gegeben und hierauf 4 Stunden am Wasserbad gekocht, wobei eine dicke orangegelbe Fällung entstand. Zur Lösung derselben wurde Wasser zugegeben, vom gelbgefärbten Essigester abgetrennt, angesäuert, das gelbe Öl in Äther gelöst, nach zweimaligem Ausäthern die vereinigten ätherischen Auszüge mit Calziumchlorid getrocknet, abgeäthert und den Rückstand im Vacuum destilliert.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf:	bis 112°	zwei	Tropfen
Hauptm.:	114—117°	1,35 g	farblose Flüssigkeit
Rückst.:	etwa 0,5 g		braun.

Ausbeute: 19% der Theorie.

3. Spaltung des C-Butyrylacetessigesters in Butyrylessigester.

217,5 g des C-Butyrylacetessigesters wurden mit 43,5 g Natriumhydroxyd (äquivalente Menge) in 300 ccm Wasser zwei Stunden am Wasserbad unter Rückflußkochen der Spaltung unterworfen. Die zuerst homogene trübe Lösung bildete allmählich zwei getrennte Schichten, eine wässrige klare, darüber der Butyrylessigester von gelber Farbe. Man tüpfelte zum Vergleich mit einer verdünnten Natriumacetatlösung, trennte nach beendeter Reaktion das Öl von der wässrigen Schicht, ätherte diese noch zweimal aus, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge mit Calziumchlorid, vertrieb den Äther und unterwarf den Rückstand einer Vacuumdestillation.

Destillation bei 17 mm.

Vorlauf:	bis 95°	6,5 g	farblos
Hauptm.:	95—97°	139 g	farblose Flüssigkeit
Rückst.:	über 97°	5 g	orangegefärbt.

Ausbeute: 82% der Theorie.

Darstellung von Jsobutyrylessigester.

1. Isobutyrylacetessigester.

Die Darstellung des Isobutyrylacetessigesters wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

31,6 g Natrium wurden in 600 ccm trockenen Äther gegeben, dazu 178,5 g Acetessigester und 146 g Isobutyrylchlorid getropft. Nach 20-stündiger Reaktion wurde das C-Acylderivat vom O-Acylderivat durch Ausschütteln mit konzentrierter Sodalösung getrennt.

Destillation des C-Acylderivates bei 12 mm.

Vorlauf:	bis 108°	10,7 g	farblos
Hauptm.:	108—110°	110,9 g	schwachgelb gefärbte Flüssigkeit
Rückst.:	über 112°	etwa 3 g	dunkelbraun, verharzt.

Ausbeute: 39% der Theorie.

Destillation des O-Acylderivates bei 13 mm.

Vorlauf:	bis 112°	24 g	farblos
Hauptm.:	112—114°	48,1 g	farblose Flüssigkeit
Rückst.:	über 114°	etwa 2 g	rotbraun.

Ausbeute: 18,2% der Theorie.

2. Umwandlung des O-Isobutyrylacetessigesters in C-Isobutyrylacetessigester.

Die Umwandlung des O-Derivates in das C-Derivat wurde wie in der vorigen Versuchsreihe vorgenommen.

10 g O-Acylderivat in 30 g Essigester wurde mit 9,6 g Kaliumcarbonat und 1 g Acetessigester 4 Stunden am Wasserbad gekocht. Es entstand bald eine zeisiggelbe Fällung.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 112° 0,5 g schwachgelbe Flüssigkeit
Hauptm.: 112° 1,9 g gelbgefärbte Flüssigkeit
Rückst.: etwa 0,3 g verharzt.

Ausbeute: 19% der Theorie.

3. Spaltung des C-Isobutyrylacetessigesters in Isobutyrylessigester.

Die Spaltung des Isobutyrylacetessigesters wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

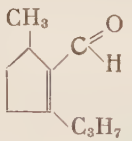
187,4 g C-Acylderivat wurden mit 37 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser gespalten.

Destillation bei 16 mm.

Vorlauf: bis 92° 8 g farblos
Hauptm.: 92—94° 109,5 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: über 94° 7,4 g dunkelrot gefärbt.

Ausbeute: 73,9% der Theorie.

Darstellung von 1-Methyl-3-propylcylopenten (2)-al-2.



Allylbutyrylessigester.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot CH = CH_2}{\overset{|}{CH}} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

Zu der Lösung von 20,2 g (0,88 Mol) Natrium in 400 ccm (1 Mol) absolutem Äthanol wurde tropfenweise zuerst 139 g (0,88 Mol) Butyrylessigester (Kp_{17} 95—97°), wobei eine schwache Gelbfärbung auftrat, dann 106 g (0,88 Mol) Allylbromid gegeben und vier Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion am Wasserbad gekocht. Man verdampfte den Alkohol vom gelben Reaktionsprodukt, gab zur Lösung des ausgefallenen Natriumbromids Wasser,

ätherte zweimal aus, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge mit Calziumchlorid und destillierte nach Verdampfen des Äthers im Vacuum.

Destillation bei 13 mm.

Vorlauf: bis 110° 3,5 g farblos
Hauptm.: 110° 145 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g braun, verharzt.

Ausbeute: 83% der Theorie.

Analyse: 32,8 mg Substanz 80,4 mg CO_2 26,6 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3$ Ber.: C 66,67% H 9,09%
Gef.: C 66,82% H 9,06%

Okten (7)-on-4.

$$CH_2 = CH \cdot CH_2\,CH_2 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot C_3H_7$$

145 g (0,8 Mol) Allylbutyrylessigester wurde mit 450 g (1,65 Mol) Bariumhydroxyd in 2 L Wasser am Drahtnetz kochend während 6 Stunden der Ketonspaltung unterworfen und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das Keton schied sich dabei auf der wässrigen Schicht als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit ab. Das Destillat wurde zweimal ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther vertrieben und der Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen.

Destillation bei 12 mm.

Vorlauf: bis 56° 2,3 g farblos
Hauptm.: 56–60° 58,5 g farblose Flüssigkeit
metylheptenonähnlich riechend
Rückst.: etwa 1 g braun.

Die Hauptmenge der ersten Destillation wurde nochmals bei 12 mm destilliert. Kp_{12} 58—60°; 57 g.
Ausbeute: 60% der Theorie.

Analyse: 3,787 mg Substanz 10,56 mg CO_2 3,74 mg H_2O

$C_8H_{14}O$ Ber.: C 76,13% H 11,11%
Gef.: C 76,05% H 11,10%

Bestimmung der Molekularrefraktion:
$d_4^{21} = 0{,}8456$ $MR_{gef.} = 38{,}73$
$n_D^{21} = 1{,}4326$ $MR_{ber.} = 38{,}713$ für $C_8H_{14}O'|^{=}{}_1$.

1. Ketonoxim.

Zu der Lösung von 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methanol, wurde die Lösung von 0,5 g Natrium in 15 ccm absolutem Methanol gegeben, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und 1,5 g Keton zugesetzt. Hierauf wurde noch 2 Stunden bis zum Verschwinden des Ketongeruches gekocht, das Methanol im Vacuum am Wasserbad verdampft, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, mit Calziumchlorid getrocknet, der Äther vertrieben und der Rückstand destilliert. Kp_{12} 102—103°; 1,2 g farblose Flüssigkeit.

N-Bestimmung: 5,36 mg Substanz 0,544 ccm N_2 (20°; 752 mm)

$C_8H_{15}NO$ Ber.: N 11,68%
Gef.: N 11,72%

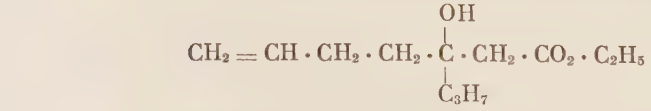
2. Semicarbazon.

Je 3 Spatelspitzen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurden in wenig Wasser gelöst und dazu zuerst wenige Tropfen des Ketons, dann etwas Methanol zur Mischung der beiden Phasen gegeben. Nach zweitägigem Stehen fielen weiße Nadeln aus, die aus wenig Methanol und Wasser umkristallisiert den Smp. 98° zeigten.

N-Bestimmung: 4,12 mg Substanz 0,8205 ccm N_2 (21°; 756 mm)

$C_9H_{19}N_3O$ Ber.: N 22,97%
Gef.: N 23,00%

2-Propyl-2-oxyhepten(6)-säureäthylester. [17])



1. Zinkverbindung.

54 g (0,43 Mol) Keton $C_8H_{14}O$ (Kp_{12} 58—60°) wurden in 50 ccm trockenem thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 71,5 g (0,43 Mol) Bromessigester vereinigt. Zu der klaren Lösung wurden zunächst 3 g trockene Zinkspäne gegeben und die Reaktion durch kurzes Erwärmen am Drahtnetz eingeleitet. Darauf setzte man portionsweise noch 58,5 g (0,45 Mol) Zink so zu, daß die sich allmählich trübende

[17]) Reformatzki, B. 20. 1210 (1887).

und gelbfärbende Lösung weiter in lebhaftem Sieden blieb. Nach beendeter Reaktion wurde noch 30 Min. am Wasserbad gekocht.

2. Oxyester.

Hierauf goß man den noch warmen Kolbeninhalt in 200 ccm Eiswasser, wobei die Zinkverbindung als gelbliche amorphe Masse ausfiel. Diese wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei sie völlig in Lösung ging und sich die gebildete Hydroxylverbindung als gelbes Öl auf der wässrigen Schicht abschied. Man ätherte zweimal aus, wusch die ätherische Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure zweimal mit Wasser, trocknete mit Calziumchlorid, vertrieb den Äther und destillierte den gelben Rückstand im Vaccum.

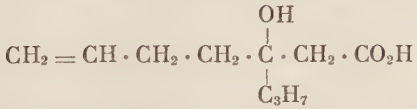
Destillation bei 14 mm.

Vorlauf: bis 128° 12 g farblose, nach Keton riechende Flüssigkeit
Hauptm.: 128—132° 71,5 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: etwa 3 g braun.

Die Hauptmenge der ersten Destillation wurde einer zweiten Destillation bei 14 mm unterworfen. Kp_{14} 128—130°; 70 g.
Ausbeute: 76% der Theorie.
Analyse: 34,9 mg Substanz 82,4 mg CO_2 32,6 mg H_2O.

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber.: C 68,82% H 10,60%
Gef.: C 68,95% H 10,56%

2-Propyl-2-oxyhepten(6)-säure.



70 g (0,33 Mol) Oxyester $C_{12}H_{22}O_3$ (Kp_{14} 128—132°) wurden mit einer wässrigen methanolischen Kalilauge verseift, die man aus 25 g (0,49 Mol) Kaliumhydroxyd, 50 ccm Wasser und 100 ccm Methanol herstellte. Die ursprünglich zweischichtige Lösung war nach 20stündigem Kochen am Wasserbad in eine gelbgefärbte homogene Lösung übergegangen, die schwach nach dem zur Darstellung des Oxyesters angewandten Keton roch. Man verdampfte den Methylalkohol im Vacuum und ätherte zur Entfernung der Neutralteile aus.

Die Ätherlösung wurde gewaschen, mit Calziumchlorid getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterblieben 5 g einer schwachgelb gefärbten Flüssigkeit, aus der man nach der Destillation 4,5 g Keton zurückgewann.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde unter Kühlen angesäuert, wobei sich die Oxysäure als gelbes Öl abschied. Dieses wurde in Äther gelöst, die wässrige Lösung ausgeäthert, die vereinigten Auszüge mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, abgeäthert und der Rückstand im Vacuum destilliert.

Destillation bei 20 mm.

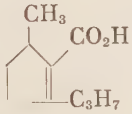
Vorlauf: bis 180° 3 g farblos
Hauptm.: 180° 42 g gelbliche viskose Flüssigkeit
Rückst.: 2,5 g braun, verharzt.

Ausbeute: 69% der Theorie.

Analyse: 4,213 mg Substanz 9,982 mg CO_2 3,653 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_3$ Ber.: C 64,48% H 9,74%
Gef.: C 64,62% H 9,70%

1-Methyl-3-propylcyclopenten(2)-säure 2.



42 g (0,49 Mol) Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Kp_{20} 180°) wurden mit 45 g (0,44 Mol) Essigsäureanhydrid und 15 g (0,18 Mol) geschmolzenem Natriumacetat 6 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht, wobei sich das Produkt dunkelgelb färbte und das Natriumacetat in Lösung ging. Man ließ abkühlen, wusch gründlich mit Wasser, ätherte zweimal aus, trocknete die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat, trieb den Äther ab und destillierte den dunkelgelb gefärbten Rückstand im Vacuum.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 145° 16,5 g farblos
Hauptm.: 145—147° 21 g gelbgefärbte leichtbewegliche Flüssigkeit
Rückst.: 1,5 g braun, schwache Zersetzung.

Ausbeute: 56% der Theorie.

Analyse: 3,443 mg Substanz 9,08 mg CO_2 2,83 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber.: C 71,89% H 9,48%

Gef.: C 71,95% H 9,50%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

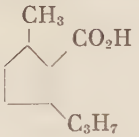
$d_4^{21} = 0{,}9775$ $MR_{gef.} = 48{,}1$

$n_D^{20} = 1{,}4750$ $MR_{ber.}$ für $C_{10}H_{16}, \overline{=}_2, O', O'' +$ Inkr. $= 49{,}54$

$C_{10}H_{16}, \overline{=}_1, O', O'' +$ Inkr. $= 47{,}87$

$C_{10}H_{16}, \overline{=}_1, O', O'' = 46{,}43$

1-Methyl-3-propylcyclopentansäure-2.



1. Bereitung des Katalysators.

3 Messerspitzen Tierkohle, die man im Tiegel bis zur schwachen Rotglut erhitzte und darauf im Exsiccator abkühlen ließ, wurden mit 8 ccm einprozentiger Palladiumchlorürlösung und wenig absolutem Methanol in eine Schüttelente gespült und der Vorhydrierung unterworfen, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Hierauf filtrierte man die Kohle ab und wusch sie mit Methanol nach.

2. Hydrierung.

1,5 g der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Kp_{15} 145—147°) spülte man mit der vorhydrierten schwarzen Kontaktmasse mit 20 ccm absolutem Methanol in die Ente und hydrierte unter ständigem Schütteln. Der Wassertoff wurde sofort begierig aufgenommen, dann allmählich immer schwächer, bis nach 50 Min. Stillstand in der Wasserstoffabsorbtion eintrat. Man hydrierte hierauf noch weitere zwei Stunden, wobei aber kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Die Menge des absorbierten Wasserstoffs betrug nach dieser Zeit 210 ccm. (Theoretische Menge für 1 Mol 214 ccm bei 19° u.; 760 mm.) Man filtrierte von der Kohle ab, wusch das klare Filtrat mit Methanol nach und destillierte dieses im Vacuum ab. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit 10 ccm

Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, abgeäthert und der Rückstand im Vacuum destilliert.

Kp_{18} 136—138°; 1 g farblose Flüssigkeit.

Analyse: 3,672 mg Substanz 7,533 mg CO_2 3,492 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber.: C 70,55% H 10,66%

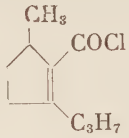
Gef.: C 70,44% H 10,64%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}9310$ $MR_{gef.} = 47{,}61$

$n_D^{20} = 1{,}4615$ $MR_{ber.} = 47{,}735$ für $C_{10}H_{18}O'O''$.

1-Methyl-3-propylcyclopenten(2)-säurechlorid.



3 g (0,012 Mol) der ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Kp_{15} 145—147°) wurden in 15 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und unter Eiskühlung allmählich 3,7 g (0,012 Mol) Phosphorpentachlorid zugegeben, wobei die zuerst hellgelb gefärbte Lösung nach und nach eine dunkelbraune Färbung annahm. Zur völligen Lösung des Phosphorpentachlorids wurde am Wasserbad vorsichtig auf 40° erwärmt und hierauf im Vacuum bei 30° das gebildete Phosphoroxychlorid und Benzol abgedampft. Das Reaktionsprodukt nahm hierbei schwarze Farbe an. Der Rückstand wurde nach Abdampfen des Benzols im Vacuum unter teilweiser Zersetzung destilliert. Kp_{22} 105—107°; 2,5 g gelbgefärbte, stechend riechende Flüssigkeit.

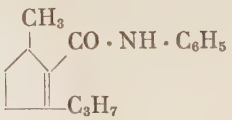
Ausbeute: 67% der Theorie.

Chlorbestimmung: 170,3 mg Substanz 130,3 mg AgCl

$C_{10}H_{15}OCl$ Ber.: Cl 19,02%

Gef.: Cl 18,95%

1-Methyl-3-propylcyclopenten(2)-säureanilid.



Man ließ 11,7 g (0,062 Mol) Säurechlorid $C_{10}H_{16}OCl$ (Kp_{22} 105—107°) in der fünffachen Menge trockenen Äthers gelöst, unter Eiskühlung in 11,7 g (0,124 Mol) frisch destilliertes Anilin, in der gleichen Menge trockenen Äthers, tropfen, wobei, sofort farbloses Anilinchlorhydrat ausfiel. Das Reaktionsprodukt wurde 5 Stunden stehen gelassen, wobei die ätherische Lösung schwachgelbe Färbung annahm. Hierauf wurde zur Lösung des Anilinsalzes Wasser gegeben, mit verdünnter Schwefelsäure kongosauer gemacht, die ätherische Schicht abgetrennt und noch zweimal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, mit verdünnter Sodalösung, wenig verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat der Äther vertrieben. Es hinterblieb ein dunkelbraunes viskoses Öl, das einer Destillation im Hochvacuum unterworfen wurde.

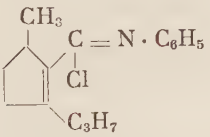
Destillation bei 0,15 mm.

Vorlauf: bis 180° 0,8 g gelb
Hauptm.: 180—184° 7,5 g dunkelrotes viskoses Öl
Rückst.: etwa 1 g schwarz, starke Zersetzung.

N-Bestimmung: 3,863 mg Substanz 0,197 ccm N_2 (170°; 753 mm)

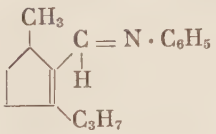
$C_{16}H_{21}ON$ Ber.: N 5,79%
Gef.: N 5,94%

Imidchlorid $C_{16}H_{20}NCl$.



7,5 g (0,031 Mol) des Anilids $C_{16}H_{21}ON$ ($Kp_{0,15}$ 180—184°) wurden in 35 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und unter Eiskühlung allmählich 6,45 g (0,031 Mol) Phosphorpentachlorid zugegeben, das man darauf durch vorsichtiges Erwärmen auf 40° völlig in Lösung brachte. Die Reaktion verlief äußerst träge. Hierauf wurden das Phosphoroxychlorid und Benzol im Vacuum verdampft und der Rückstand noch zweimal mit trockenem Äther aufgenommen, den man wiederum bei 30° abdestillierte. Das Imidchlorid blieb als ölige dunkelbraune, nicht destillierbare Flüssigkeit zurück. Es wurde darum nicht weiter gereinigt, sondern in 25 ccm trockenem Äther gelöst und der Reduktion zugeführt.

Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base $C_{16}H_{21}N$.



Das Imidchlorid wurde in einer Suspension von Chromochlorid in ätherischer Salzsäure reduziert.

1. Darstellung von Chromoacetat.

70 g Chromichlorid, 75 g konzentrierte Salzsäure und 100 g verdünnte Salzsäure wurden zusammengegeben, ein Kohlendioxydstrom permanent durchgeleitet und Zinkgranlien allmählich zugegeben, bis sich die Lösung rein blau färbte. Die Lösung wurde hierauf mittelst eines Kohlendioxydstromes durch ein dazwischengeschaltetes Rohr mit Glaswolle als Filter in eine Lösung von 100 g Natriumacetat in 450 ccm Wasser unter Petroläther gedrückt, wo sich das Chromacetat als roter Niederschlag abschied, der abgenutscht, schnell mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Methanol und Äther gewaschen wurde. Man brachte hierauf den abgepreßten Niederschlag in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator und evacuierte diesen.

2. Reduktion des Imidchlorids.

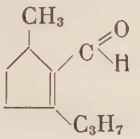
Inzwischen stellte man eine Lösung von 10 g Chlorwasserstoffgas (etwa 7 Mol) in 150 ccm trockenem Äther (also etwa 2-normal) her. In dieser Lösung wurden 14 g Chromoacetat (3 Mol) gelöst, die schnell abgewogen werden müssen, da an der Luft Gefahr der Selbstentzündung besteht. Man löste unter Rühren und ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd das Acetat auf. Das Chromochlorid fiel zunächst weiß und feinkristallin aus; es wurde dann noch solange weiter gerührt bis das Salz umkristalliert war und einen dicken weißen voluminösen Niederschlag bildete. Darauf ließ man die braune Lösung von Imidchlorid in 25 ccm trockenem Äther langsam zutropfen. Die Lösung färbte sich schokoladebraun und es begann sich ein fester brauner Niederschlag auszuscheiden. Es wurde hierauf noch weitere 3 Stunden turbiniert. Man nutschte dann vom braunen Niederschlag ab und arbeitete diesen gesondert auf.

Das lila gefärbte Filtrat wurde in Eiswasser gegossen, wobei ein heuartiger Aldehydgeruch auftrat. Man trennte die ätherische bräunliche Schicht von der grünen wässrigen, ätherte diese dreimal aus, vereinigte die ätherischen Auszüge, wusch sie zweimal mit Wasser, zur Entfernung des letzten Restes von Salzsäure mit verdünnter Sodalösung, wiederum mit Wasser und trocknete kurz mit Natriumsulfat.

Der braune, stark nach Aldehyd riechende Niederschlag, die Chromdoppelverbindung, wurde auf Ton gepreßt und getrocknet. Man erhielt 6 g der Verbindung. Diese wurde in Wasser gelöst, die wässrige Lösung dreimal ausgeäthert und wiederum kurz mit Natriumsulfat getrocknet.

Der Äther der vereinigten getrockneten Auszüge wurde verdampft, wobei man die Schiffsche Base als braunschwarzes flüssiges Rohprodukt erhielt. Menge: 3,2 g.

1-Methyl-3-propylcyclopenten(2)-al-2.



3,2 g der Schiffschen Base $C_{16}H_{20}N$ wurde mit 100 ccm 10%iger Oxalsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Das Destillat enthielt, auf der wässrigen Schicht schwimmend, gelbliche Aldehydtröpfchen. Es wurde dreimal ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther vertrieben und der Rückstand im Wasserstoffstrom einer Vacuumdestillation unterzogen.

Destillation bei 12 mm.

Vorlauf: —
Hauptm.: 103—105° 1,1 g braunrote Flüssigkeit
Rückst.: 0,3 g verharzt.

Die Hauptmenge der ersten Destillation wurde einer zweiten Vacuumdestillation bei 12 mm unterworfen. Kp_{12} 103—105°; 0,8 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit. Der Aldehyd zeigte einen frischen heuartigen Geruch.

Ausbeute: 20% der Theorie.

Analyse: 25,8 mg Substanz 74,7 mg CO_2 24,4 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O$ Ber.: C 78,89% H 10,60%
Gef.: C 79,00% H 10,68%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_1^{21} = 0{,}9365$ $MR_{gef.} = 47{,}3$

$n_D^{21} = 1{,}4947$ $MR_{ber.} = 47{,}307$ für $C_{10}H_{16}O'$, $\lceil_1$, + Inkr.

Semicarbazon.

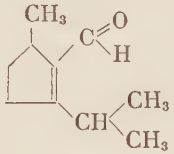
Je eine Spatelspitze Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurden in wenig destilliertem Wasser gelöst, dazu 3 Tropfen vom Aldehyd und wenig Methanol gegeben. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, den man 20 Stunden stehen ließ. Hierauf wurde er in wenig heißem Methanol gelöst und durch Fällen mit Wasser umkristallisiert. Smp. 151—153°.

N-Bestimmung: 4,146 mg Substanz 0,702 ccm N_2 (18°; 758 mm)

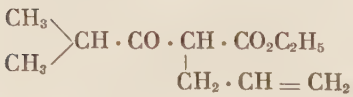
$C_{11}H_{19}N_3$ Ber.: N 20,01%

Gef.: N 19,81%

Darstellung von 1-Methyl-3-isopropylcyclopenten (2) – al – 2.



Allylisobutyrylessigester.



Die Darstellung des Allylisobutyrylessigesters wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

12,8 g Natrium wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 88 g Isobutyrylessigester und 67,5 g Allylbromid gegeben. Die alkalische Reaktion war nach dreistündigem Kochen verschwunden.

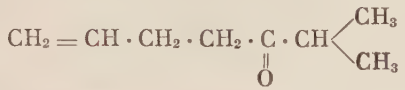
Vacuumdestillation bei 12 mm.

Vorlauf: bis 116° 4,5 g farblos
Hauptm.: 116—117° 89,3 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: über 117° 3,5 g braun, verharzt.

Ausbeute: 80% der Theorie.

Analyse: 34,3 mg Substanz 83,9 mg CO_2 28,8 mg H_2O
$C_{11}H_{18}O_3$ Ber.: C 66,67% H 9,09%
Gef.: C 66,78% H 9,10%

2-Methylhepten(6)-on-3.



Die Darstellung des Ketons geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

89,3 g des Esters $C_{11}H_{18}O_3$ (Kp_{12} 116—117°) wurden mit 280 g Bariumhydroxyd in 1,7 L Wasser während 6 Stunden der Ketonspaltung unterworfen.

Vacuumdestillation bei 12 mm.

Vorlauf: bis 60° 2 g farblos
Hauptm.: 60° 34,5 g farblose Flüssigkeit
methylheptenonartig riechend
Rückst.: über 60° etwa 2 g braun, zäh.

Ausbeute: 60,5% der Theorie.

Analyse: 3,076 mg Substanz 8,61 mg CO_2 3,05 mg H_2O
$C_8H_{14}O$ Ber.: C 76,13% H 11,11%
Gef.: C 76,34% H 11,10%

Bestimmung der Molekularrefraktion:
$d_4^{21} = 0{,}8460$ $MR_{gef.} = 38{,}655$
$n_D^{20} = 1{,}4315$ $MR_{ber.} = 38{,}713$ für $C_8H_{14}O$,⌐₁.

Die Derivate des Ketons wurden wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

1. Ketonoxim.

Zu der Lösung von 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methanol, wurde die Lösung von 0,5 g Natrium in 15 ccm absolutem Methanol gegeben, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und 1,5 g Keton zugesetzt.

Destillation bei 20 mm: 98°; 0,9 g farblose Flüssigkeit.
N-Bestimmung: 2,780 mg Substanz 0,2882 ccm N_2 (19°, 758 mm)

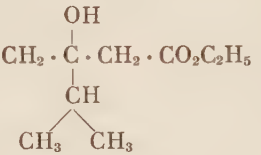
$C_8H_{15}NO$ Ber.: N 11,68%
Gef.: N 11,83%

2. Semicarbazon.

Man ließ 2 Tage stehen und fällte dann langsam mit Wasser. Die Fällung wurde aus wenig kaltem Methanol und Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen. Smp. 85—86°.
N-Bestimmung: 4,21 mg Substanz 0,8344 ccm N_2 (19°, 758 mm)

$C_9H_{19}N_3O$ Ber.: N 22,97%
Gef.: N 23,11%

3-Isopropyl-3-oxyhepten(6)-säureäthylester.



Die Darstellung des Oxyesters geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

33,5 g des Ketons $C_8H_{14}O$ (Kp_{12} 60°) wurden in 30 g trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst, 44,5 g Bromessigsäureäthylester und allmählich 18 g Zink zugegeben. Beim Eingießen in Wasser fiel die Zinkverbindung orangegelb aus.

Destillation bei 16 mm.

Vorlauf:	118—124°	7,5 g farblose Flüssigkeit, starker Ketongeruch
Hauptm.:	122—126°	30 g farblose Flüssigkeit
Rückst.:	über 120°	6 g braun.

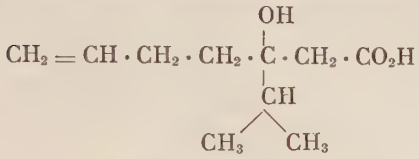
Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert. Kp_{16} 124—126°; 28 g farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 53% der Theorie.

Analyse: 28,0 mg Substanz 89,2 mg CO_2 30,2 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber.: C 68,82% H 10,6%
Gef.: C 69,00% H 10,56%

3-Isopropyl-3-oxyhepten(6)-säure.



Die Darstellung der Oxysäure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

28 g des Oxyesters $C_{12}H_{22}O_3$ (Kp_{16} 124—126°) wurde mit einer methanolischen Kalilauge verseift, die man aus 10 g Kaliumhydroxyd, 20 g Wasser und 40 g Methanol herstellte.

Das bei der Verseifung durch teilweise Spaltung entstandene Keton $C_8H_{14}O$ wurde in einer Menge von 4,8 g zurückgewonnen.

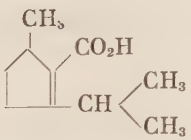
Destillation bei 8 mm.

Vorlauf: bis 160° 0,9 g farblos
Hauptm.: 160° 19,8 g gelbe viskose Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g braun, zäh flüssig.

Ausbeute: 77%

Analyse: 33,5 mg Substanz 79,4 mg CO_2 29,0 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_3$ Ber.: C 64,4% H 9,74%
Gef.: C 64,60% H 9,69%

1-Methyl-3-isopropylcyclopenten(2)-säure-2.



Die Darstellung der ungesättigten Säure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

19 g Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Kp_8 160°) wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid und 7 g geschmolzenem, wasserfreiem Natriumacetat 6 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 140° 21 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit, Essigsäuregeruch
Hauptm.: 140—142° 10,5 g gelbe Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g braun, verharzt.

Ausbeute: 61,5% der Theorie.

Analyse: 3,458 mg Substanz 9,13 mg CO_2 2,90 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber.: C 71,89% H 9,48%

Gef.: C 72,02% H 9,39%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

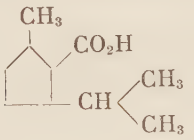
$d_4^{21} = 0{,}9792$ $MR_{gef.} = 48{,}3$

$n_D^{21} = 1{,}4798$ $MR_{ber.}$ für $C_{10}H_{16}O'O''\,|^{=}_{2}$ + Inkr. = 49,54

$C_{10}H_{16}O'O''\,|^{=}_{1}$ + Inkr. = 47,87

$C_{10}H_{16}O'O''\,|^{=}_{1}$ = 46,43

1-Methyl-3-isopropylcyclopentansäure-2.



Die Hydrierung der ungesättigten Säure geschah in der gleichen Weise wie in der vorigen Versuchssreihe.

1,5 g der ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Kp_{15} 140—142°) wurden mit 20 ccm absolutem Methanol und der vorhydrierten Kontaktmasse der Hydrierung unterworfen. Der Wasserstoff wurde wieder zuerst begierig, später allmählich schwächer absorbiert, bis nach 50 Minuten Stillstand eintrat. Aufgenommene Wasserstoffmenge: 210 ccm. (Theoretische Menge für 1 Mol: 214 ccm bei 20°; 758 mm.)

Destillation bei 18 mm.

Vorlauf: bis 136° 5 Tropfen farblos

Hauptm.: 136—138° farblose, gegen Ende der Destillation schwachgelb gefärbte Flüssigkeit

Rückst.: braun etwa 3 Tropfen.

Analyse: 4,269 mg Substanz 11,01 mg CO_2 4,07 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber.: C 70,55% H 10,66%

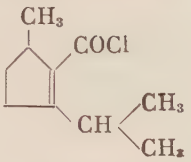
Gef.: C 70,34% H 10,67%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}9327$ $MR_{gef.} = 47{,}5$

$n_D^{19} = 1{,}4631$ $MR_{ber.} = 47{,}735$ für $C_{10}H_{18}O'O''$.

1-Methyl-3-isopropylcyclopenten(2)-säurechlorid-2.



Die Darstellung des Säurechlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

3 g der ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Kp_{15} 140—142°) wurden in 20 ccm trockenem, tiophenfreiem Benzol gelöst und mit 3,7 g Phosphorpentachlorid behandelt.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf:	—	
Hauptm.:	105—110°	2,8 g braungefärbte Flüssigkeit
Rückst.:	verkohlt.	

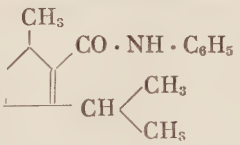
Der Hauptlauf wurde einer zweiten Destillation unterworfen. Kp_{13} 98—100°; 2 g einer farblosen, gegen Ende der Destillation schwachgelb gefärbten, stechend riechenden Flüssigkeit.

Ausbeute: 59% der Theorie.

Chlorbestimmung: 166,8 mg Substanz 127,4 mg AgCl

$C_{10}H_{15}OCl$ Ber.: Cl 19,02%
Gef.: Cl 18,89%

1-Methyl-3-isopropylcyclopenten(2)-säureanilid.



Das Anilid wurde wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

2 g des Säurechlorids $C_{10}H_{15}OCl$ (Kp_{13} 98—100°) in 20 ccm trockenem Äther wurden mit 2 g Anilin in 20 ccm Äther als Lösungsmittel vereinigt.

Destillation bei 1 mm.

Vorlauf:	bis 175°	0,3 g eines weißen festen sublimierenden Produktes
Hauptm.:	175—180°	2,2 g dunkelrotes stark viskoses Öl, welches nicht erstarrte.

Rückst.: verkohlt.

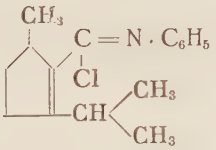
Ausbeute: 85% der Theorie.

N-Bestimmung: 4,254 g Substanz 0,218 ccm N_2 (17°; 763 mm)

$C_{16}H_{21}ON$ Ber.: N 5,79%

Gef.: N 6,02%

Imidchlorid $C_{16}H_{20}NCl$.

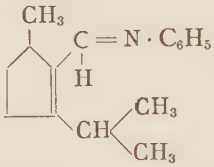


Die Darstellung des Imidchlorids geschah in der gleichen Weise wie in der vorigen Versuchsreihe.

9,55 g Anilid wurden in 50 ccm trockenem, tiophenfreiem Benzol gelöst und dazu unter Wasserkühlung 8,2 g Phosphorpentachlorid gegeben.

Das Imidchlorid blieb als ölige dunkelbraune, nicht destillierbare Flüssigkeit zurück. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern in 25 ccm trockenem Äther gelöst und der Reduktion zugeführt.

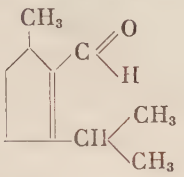
Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base $C_{16}H_{21}H$.



Die Reduktion des Imidchlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe mit Hilfe von Chromochlorid ausgeführt.

In die Lösung von 13 g trockenem Chlorwasserstoff in 200 ccm trockenem Äther wurde zunächst 19 g Chromoacetat, dann das Imidchlorid in 25 ccm trockenem Äther unter dauerndem Rühren zugegeben und noch weitere 3 Stunden turbiniert. Man gewann 9 g einer graugrünen Chromdoppelverbindung, die wie früher weiter aufgearbeitet wurde. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 8,2 g einer zähen braunen Masse, das Rohprodukt an Schiffscher Base, welche der Spaltung unterworfen wurde.

1-Methyl-3-isopropylcyclopenten(2)-al-2.



Die Spaltung der Schiffschen Base zum Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ wurde wie in der vorigen Versuchsreihe vorgenommen.

Man unterwarf 8,2 g der Schiffschen Base der Spaltung mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom.

Destillation im H_2-Strom bei 16 mm.

Vorlauf: —
Hauptm.: 100—102° 1,8 g braunrote Flüssigkeit
Rückst.: etwa 0,5 g schwarz, verharzt.

Die Hauptmenge der ersten Destillation wurde einer zweiten Destillation im H_2-Strom bei 16 mm unterworfen.

Vorlauf: —
Hauptm.: 100—102° 1,4 g gelbliche Flüssigkeit
Rückst.: etwa 0,4 g dunkelbraun.

Geruch des Aldehyds: gras-heuartig.

Ausbeute: 23,4% der Theorie.

Analyse: 28,2 mg Substanz 79,4 mg CO_2 36,3 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber.: C 78,89% H 10,60%
Gef.: C 78,62% H 10,45%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{20} = 0{,}9371$ $MR_{gef.} = 47{,}38$
$n_4^{20} = 1{,}4949$ $MR_{ber.} = 47{,}307$ für $C_{10}H_{16}O'\!\!\sqsubset_1$ + Inkr.

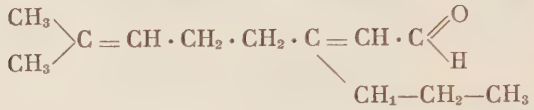
Semicarbazon.

Das Semicarbazon wurde wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt. Es fiel sofort als weißer amorpher Niederschlag aus, den man 20 Stunden stehen ließ. Er wurde aus wenig heißem Methanol und Wasser umgefüllt. Smp. 123—126°.

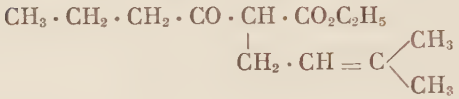
N-Bestimmung: 3,537 mg Substanz 0,603 ccm N_2 (19°; 759 mm)

$C_{11}H_{19}N_3$ Ber.: N 20,01%
Gef.: N 19,91%

Darstellung von 7-Methyl-3-propyloktadien (2,6) – al – 1.



Dimethylallylbutyrylessigester.



18,6 g Natrium wurden in 300 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst, dazu 128 g Butyrylessigester und 116 g Isoprenbromid gegeben. Man ließ zunächst 2 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren und kochte dann auf dem Wasserbad. Als auch nach 48stündigem Kochen die alkalische Reaktion noch nicht völlig verschwunden war, wurde neutralisiert und wie früher aufgearbeitet.

Vacuumdestillation bei 11 mm.

Vorlauf: bis 124° 16,4 g farblos

Hauptm.: 124—125° 112,3 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: etwa 2 g verharzt.

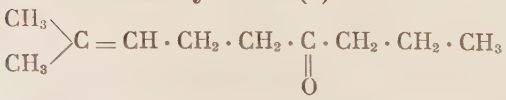
Ausbeute: 65,2% der Theorie.

Analyse: 32,3 mg Substanz 84,2 mg CO_2 20,5 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_3$ Ber.: C 70,91% H 7,21%

Gef.: C 71,08% H 7,11%

8-Methyl-nonen(7)-on-4.



Die Darstellung des Ketons wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

72 g des Esters $C_{13}H_{22}O_3$ (Kp_{11} 124—125°) wurde mit 225 g Bariumhydroxyd in 1,5 L Wasser während 6 Stunden der Ketonspaltung unterworfen.

Vacuumdestillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 90° 0,5 g farblos

Hauptm.: 90—92° 23,1 g farblose Flüssigkeit
Geruch: methylheptenonartig

Rückst.: 0,8 g verharzt.

Ausbeute: 49% der Theorie.

Analyse: 3,736 mg Substanz 10,41 mg CO_2 3,68 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O$ Ber.: C 76,13% H 11,17%
Gef.: C 75,99% H 10,02%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}8565$ $MR_{gef.} = 48{,}01$
$n_D^{20} = 1{,}4460$ $MR_{ber.} = 47{,}92$ für $C_{10}H_{18}O'\lceil_1$.

Die Derivate des Ketons wurden wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

1. Ketonoxim.

Zu der Lösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methanol wurde die Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm absolutem Methanol gegeben, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und 2,3 g Keton zugegeben. Das Oxim ist flüssig und wurde durch Destillation gereinigt.

Destillation bei 17 mm: 122—124°; 1,9 g farblose Flüssigkeit.
N-Bestimmung: 3,921 mg Substanz 0,287 ccm N_2 (21°; 745 mm)

$C_{10}H_{19}NO$ Ber.: N 8,28%
Gef.: N 8,3%

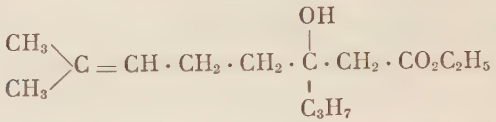
2. Semicarbazon.

Man ließ 2 Tage stehen und fällte dann langsam mit Wasser. Die Fällung wurde aus wenig Methanol und Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen. Smp. 69—70°.

N-Bestimmung: 3,521 mg Substanz 0,665 ccm N_2 (21°; 748 mm)

$C_{11}H_{21}N_3O$ Ber.: N 21,53%
Gef.: N 21,61%

7-Methyl-3-propyl-3-oxy-okten(6)-säureäthylester.



Die Darstellung des Oxyesters geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

23,1 g des Ketons $C_{10}H_{18}O$ (Kp_{15} 90—92°) wurden in 20 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst, 25 g Bromessigsäureäthylester und langsam 10 g Zink zugegeben, dann mit angesäuertem Wasser versetzt.

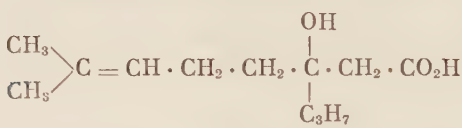
Destillation bei 17 mm.

Vorlauf: bis 158° 9,7 g farblos, Ketongeruch
Hauptm.: 158—161° 22 g goldgelbe Flüssigkeit
Rückst.: über 161° 1,5 g verharzt.

Ausbeute: 65,6% der Theorie.

Analyse: 27,6 mg Substanz 70.2 mg CO_2 26.6 mg H_2O
$C_{16}H_{26}O_3$ Ber.: C 69.36% H 10,82%
Gef.: C 69,45% H 10,78%

7-Methyl-3-propyl-3-oxyokten(6)-säure.



Die Darstellung der Oxysäure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

22 g des Oxyesters $C_{14}H_{26}O_3$ (Kp_{17} 158—161°) wurde mit einer methanolischen Kalilauge verseift, die man aus 15,5 g Kaliumhydroxyd, 35 g Wasser und 25 ccm Methanol herstellte. Die Verseifung war nach 10 Min. beendet.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 198° 3 Tropfen farblos
Hauptm.: 198—204° 17 g schwachgelb gefärbte, stark viskose Flüssigkeit
Rückst.: etwa 0,5 g braun.

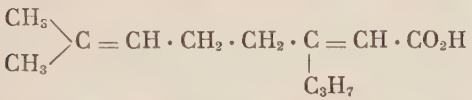
Die Hauptmenge der ersten Destillation wurde einer zweiten Vacuumdestillation unterworfen.

Kp_{15} 201—204°; 16,5 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.
Ausbeute: 75% der Theorie.

Analyse: 3,560 mg Substanz 8,795 mg CO_2 3,277 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_3$	Ber.:	C 67,23%	H 10,35%
	Gef.:	C 67,38%	H 10,30%

7-Methyl-3-propyloktadien(2,6)-säure.



Die Darstellung der ungesättigten Säure geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

16,5 g Oxysäure $C_{12}H_{22}O_3$ (Kp_{15} 201—204°) wurden mit 28 g Essigsäureanhydrid und 5 g geschmolzenem, wasserfreiem Natriumacetat 6 Stunden am Drahtnetz gekocht.

Destillation bei 18 mm.

Vorlauf:	bis 178°	8 g gelblich
Hauptm.:	178—180°	12,5 g hellbraune Flüssigkeit
Rückst.:		etwa 1 g verharzt.

Wegen der dunklen Färbung wurde der Hauptlauf einer zweiten Destillation bei 18 mm unterworfen.

Kp_{08} 178—180°; 11 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.
Ausbeute: 73,5% der Theorie.

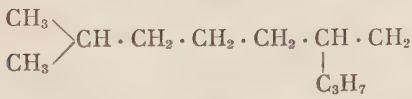
Analyse: 30,6 mg Substanz 82,5 mg CO_2 22,1 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_2$	Ber.:	C 73,43%	H 8,11%
	Gef.:	C 73,56%	H 8,05%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}9589$ $MR_{ber.} = 58{,}752$ für $C_{12}H_{20}O'O''\overline{]}_2$ + Inkr.
$n_D^{20} = 1{,}4870$ $MR_{gef.} = 58{,}81$

7-Methyl-3-propyloktansäure.



Die Hydrierung der ungesättigten Säure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

1 g der ungesättigten Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (Kp_{18} 178—180°) wurde in 15 ccm absolutem Methanol gelöst und mit der vorhydrierten Kontaktmasse der Hydrierung unterworfen. Es wurde sofort begierig Wasserstoff aufgenommen, bis nach 3 Min. bei der Menge von 120 ccm H_2 (theoretische Menge für 1 Mol H_2 = 120 ccm) ein sichtbarer Stillstand in der Absorption eintrat. Weitere 115 ccm H_2 wurden dann noch nur äußerst langsam während 25 Stunden aufgenommen.

Destillation bei 14 mm.

Kp_{14} 150—152°; 0,9 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.

Analyse: 4,832 mg Substanz 12,76 mg CO_2 5,223 mg H_2O

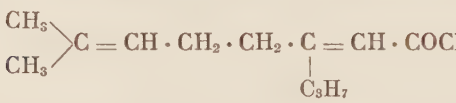
$C_{12}H_{24}O_2$	Ber.:	C 71,93%	H 12,14%
	Gef.:	C 72,00%	H 12,08%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{20} = 0{,}9414$ $MR_{ber.} = 59{,}044$ für $C_{12}H_{24}O'O''$

$n_D^{18} = 1{,}4688$ $MR_{gef.} = 59{,}19$.

7-Methyl-3-propyloktadien(2,6)-säurechlorid.



Die Darstellung des Säurechlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

3 g der ungesättigten Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (Kp_{18} 178—180°) wurden in 15 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 3,8 g Phosphorpentachlorid behandelt. Die Lösung nahm hierbei bald eine braunschwarze Färbung an.

Destillation bei 2 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 105—108° 2,3 g gelblich gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit

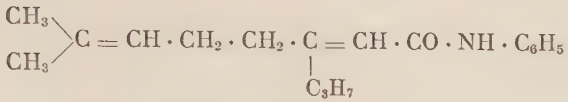
Rückst.: etwa 0,5 g verkohlt.

Ausbeute: 71,2% der Theorie.

Cl-Bestimmung: 145,6 mg Substanz 96,78 mg AgCl

$C_{12}H_{19}OCl$	Ber.:	Cl 16,54%
	Gef.:	Cl 16,44%

7-Methyl-3-propyloktadien(2,6)-säureanilid.



Das Anilid wurde wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

11 g des Säurechlorids $C_{12}H_{19}OCl$ (Kp_2 105—108°) in 40 ccm trockenem Äther ließ man in eine Lösung von 9,5 g frisch destilliertem Anilin in 40 ccm trockenem Äther tropfen.

Destillation bei 0,4 mm.

Vorlauf: bis 200° 0,5 g hellgelbe Flüssigkeit (Anilin) und wenig eines weißen sublimierenden Produktes

Hauptm.: 200—203° 7 g dunkelrotes, stark viskoses Öl

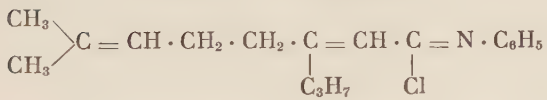
Rückst.: etwa 3 g verkohlt.

Ausbeute: 55% der Theorie.

N-Bestimmung: 4,662 mg Substanz 0,213 ccm N_2 (19°; 752 mm)

$C_{18}H_{25}ON$ Ber.: N 5,16%
Gef.: N 5,28%

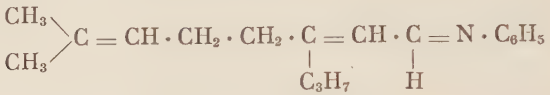
Imidchlorid $C_{18}H_{24}NCl$.



Die Darstellung des Imidchlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

7 g Anilid $C_{18}H_{25}ON$ ($Kp_{0,4}$ 200—203°) wurden in 35 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und dazu unter Wasserkühlung 5,4 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das Imidchlorid blieb wieder als ölige, dunkelbraune, nicht destillierbare Flüssigkeit zurück. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern in 25 ccm trockenem Äther gelöst und der Reduktion zugeführt.

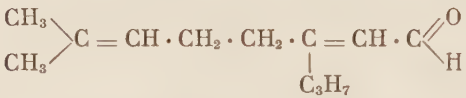
Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base $C_{18}H_{25}N$.



Die Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base wurde wie in der vorigen Versuchsreihe mit Hilfe von Chromoacetat ausgeführt.

In die Lösung von 10 g trockenem Chlorwasserstoff in 150 ccm trockenem Äther wurde zunächst 14 g Chromoacetat, dann das Imidchlorid in 25 ccm trockenem Äther unter dauerndem Rühren gegeben, wobei sich das Reaktionsprodukt braun färbte. Es wurde dann noch weitere 3 Stunden turbiniert. Man gewann 6,3 g einer dunkelbraunen Chromdoppelverbindung, die wie früher aufgearbeitet wurde. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 7,3 g eines gelben Öles, das Rohprodukt der Schiffschen Base, das der Spaltung unterworfen wurde.

7-Methyl-3-propyloktadien(2,6)-al-1.



Die Spaltung der Schiffschen Base $C_{18}H_{25}N$ zum Aldehyd wurde wie in der vorigen Versuchsreihe vorgenommen.

Man unterwarf 7,3 g der Schiffschen Base der Spaltung mit 10%iger Oxalsäure und trieb den gebildeten Aldehyd im Wasserdampfstrom über.

Destillation im H_2-Strom bei 14 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 120° 1,2 g gelb gefärbte Flüssigkeit

Rückst.: etwa 0,3 g braun.

Wegen der dunklen Färbung wurde die Hauptfraktion nochmals destilliert.

Destillation im H_2-Strom bei 14 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 120° 1 g schwachgelb gefärbt

Rückst.: wenig, verharzt.

Geruch: fettartig.

Ausbeute: 24,8% der Theorie.

Analyse: 31,2 mg Substanz 91,8 mg CO_2 31,5 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O$ Ber.: C 80,00% H 11,20%

Gef.: C 80,25% H 11,28%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{20} = 0{,}9006$ $MR_{ber.} = 57{,}233$ für $C_{12}H_{20}O'\overline{|}_2 +$ Inkr.

$n_D^{18} = 1{,}4868$ $MR_{gef.} = 57{,}41$

p-Nitrophenylhydrazon.

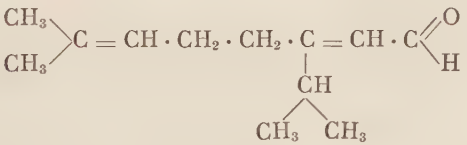
Zu einer in der Kälte hergestellten gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig wurden einige Tropfen Aldehyd, in wenig Methanol gelöst, gegeben. Nach kurzem Stehen fielen orangefarbene Blättchen aus, die aus wässrigem Methanol umkristallisiert den Smp. 138—139° zeigten.

N-Bestimmung: 5,061 mg Substanz 0,586 ccm N_2 (18°; 748 mm)

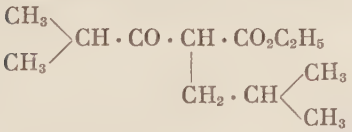
$C_{18}H_{26}O_2N_3$ Ber.: N 13,28%

Gef.: N 13,36%

Darstellung von 7-Methyl-3-isopropyloktadien (2,6) – al – 1.



Dimethylallylisobutyrylessigester.



Die Darstellung des Dimethylallylisobutyrylessigesters wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

18,6 g Natrium wurden in 300 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und dazu 128 g Isobutyrylessigester und 116 g Isoprenbromid gegeben. Man ließ zunächst 2 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren und erwärmte dann das Reaktionsgemisch am Wasserbad. Als auch nach 48stündigem Kochen die alkalische Reaktion nicht verschwunden war, wurde neutralisiert und wie früher aufgearbeitet.

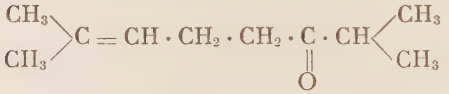
Destillation bei 11 mm.

Vorlauf: bis 118° 23 g farblos
Hauptm.: 118—120° 104 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: über 120° etwa 3 g verharzt.

Ausbeute: 60,5% der Theorie.

Analyse: 3,105 mg Substanz 8,08 mg CO_2 1,99 mg H_2O
$C_{13}H_{22}O_3$ Ber.: C 70,91% H 7,21%
Gef.: C 71,15% H 7,20%

2,7-Dimethylokten(6)-on-3.



Die Darstellung des Ketons wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

104 g des Esters $C_{13}H_{22}O_3$ (Kp_{11} 118—120°) wurden mit 330 g Bariumhydroxyd in 2 L Wasser während 6 Stunden der Ketonspaltung unterworfen.

Destillation bei 11 mm.

Hauptm.: 79—80° 30 g farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Geruch: methylheptenonartig
Rückst.: etwa 1 g gelb.

Ausbeute: 56% der Theorie.

Analyse: 3,253 mg Substanz 9,275 mg CO_2 2,907 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber.: C 76,13% H 11,17%
Gef.: C 75,99% H 10,90%

Bestimmung der Molekularrefraktion:
$d_4^{21} = 0{,}8552$ $MR_{gef.} = 47{,}99$
$n_D^{20} = 1{,}4453$ $MR_{ber.} = 47{,}92$ für $C_{10}H_{18}O'\lceil_1$.

Die Derivate des Ketons wurden wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

1. Semicarbazon.

Man ließ 3 Tage stehen und fällte dann langsam mit Wasser. Die Fällung wurde aus wenig Methanol und Wasser umkristallisiert. Weiße Nadeln. Smp. 98—99°.

N-Bestimmung: 3,997 mg Substanz 0,674 ccm N_2 (20°; 750 mm)

$C_9H_{19}N_3O$ Ber.: N 21,53%
Gef.: N 21,33%

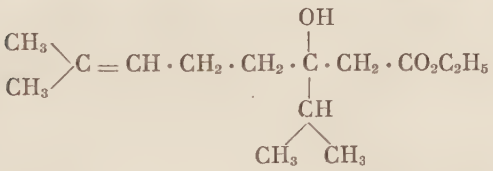
2. Ketonoxim.

Zu der Lösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methanol wurde die Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm absolutem Methanol gegeben, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und 2,5 g Keton zugesetzt. Kp_{15} 115—117°; 1,8 g farblose Flüssigkeit.

N-Bestimmung: 4,211 mg Substanz 0,297 ccm N_2 (17°; 768 mm)

$C_8H_{15}NO$ Ber.: N 8,28%
Gef.: N 8,40%

7-Methyl-3-isopropyl-3-oxyokten(6)-säureäthylester.



Die Darstellung des Oxyesters geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

30 g des Ketons $C_{10}H_{18}O$ (Kp_{11} 79—80°) wurden in 30 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst, 32,6 g Bromessigsäureäthylester und allmählich 13 g Zink zugegeben. Beim Eingießen in Wasser fiel die Zinkverbindung amorph und gelb aus.

Destillation bei 30 mm.

Vorlauf: bis 160° 20 g farblos
Hauptm.: 160—180° 32 g dunkelgelbe Flüssigkeit
Rückst.: etwa 5 g verharzt.

Die dunkelgelbe Hauptfraktion wurde nochmals destilliert.

Kp_{11} 147—150°; 28 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.

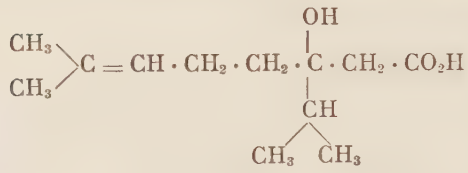
Ausbeute: 60% der Theorie.

Analyse: 28,6 mg Substanz 73,1 mg CO_2 27,6 mg H_2O

$C_{14}H_{26}O_3$ Ber.: C 69,36% H 10,82%

Gef.: C 69,51% H 10,79%

7-Methyl-3-isopropyl-3-oxyokten(6)-säure.



Die Darstellung der Oxysäure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe vorgenommen.

28 g des Oxyesters $C_{14}H_{26}O_3$ (Kp_{11} 147—150°) wurde mit einer methanolischen Kalilauge verseift, die man aus 20 g Kaliumhydroxyd, 40 ccm Wasser und 30 ccm Methanol herstellte. Die Verseifung war nach 30 Min. beendet.

Destillation bei 11 mm.

Vorlauf: bis 178° 2 Tropfen farblos

Hauptm.: 178—180° farblose, gegen Ende der Destillation schwachgelb gefärbte, sehr viskose Flüssigkeit

Rückst.: 1 g braun.

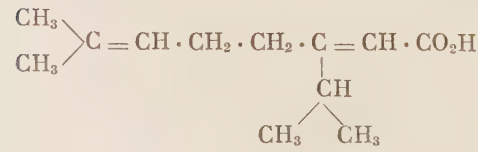
Ausbeute: 79% der Theorie.

Analyse: 4,322 mg Substanz 10,56 mg CO_2 3,975 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber.: C 67,23% H 10,35%

Gef.: C 67,33% H 10,29%

7-Methyl-3-isopropyloktadien(2,6)-säure.



Die Darstellung der ungesättigten Säure wurde wie in der vorhergehenden Versuchsreihe ausgeführt.

18 g Oxysäure $C_{12}H_{22}O_3$ (Kp_{11} 178—180°) wurden mit 31 g Essigsäureanhydrid und 5,5 g trockenem Natriumacetat 6 Stunden am Drahtnetz gekocht.

Destillation bei 11 mm.

Vorlauf: 159° 10 g gelb gefärbt
Hauptm.: 159—161° 13 g orangerot gefärbte Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g verharzt.

Wegen der dunklen Färbung wurde die Hauptfraktion nochmals destilliert. Kp_{11} 159—161°; 11 g gelb gefärbte Flüssigkeit.

Ausbeute: 67% der Theorie.

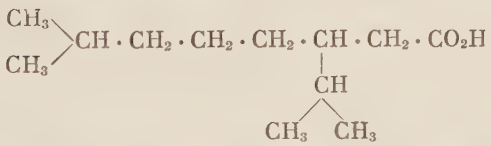
Analyse: 5,211 mg Substanz 14,03 mg CO_2 3,73 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber.: C 73,43% H 8,11%
Gef.: C 73,60% H 8,01%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}9558$ $MR_{ber.} = 58{,}754$ für $C_{12}H_{20}O'O''\overline{|}_2 +$ Inkr.
$n_D^{20} = 1{,}4863$ $MR_{gef.} = 58{,}95$

7-Methyl-3-isopropyloktansäure.



Die Hydrierung der ungesättigten Säure wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

1 g der ungesättigten Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (Kp_{11} 159—161°) wurde in 15 ccm absolutem Methanol gelöst und mit dem vorhydrierten Katalysator der Hydrierung unterworfen. Die eine Doppelbindung nahm begierig Wasserstoff auf und war nach 5½ Min. hydriert. (H_2-Aufnahme nach 5½ Min. = 120 ccm.) Weitere 120 ccm wurden dann langsam während der Zeit von 30 Stunden aufgenommen. Destillation bei 11 mm: Kp_{11} 143—145°; 0,8 g farblose Flüssigkeit.

Analyse: 3,255 mg Substanz 8,605 mg CO_2 3,494 mg H_2O

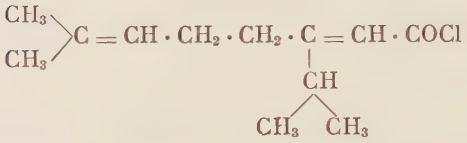
$C_{12}H_{24}O_2$ Ber.: 71,93% H 12,14%
Gef.: 72,10% H 12,01%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{21} = 0{,}9385$ $MR_{ber.} = 59{,}044$ für $C_{12}H_{24}O'O''$

$n_D^{20} = 1{,}4663$ $MR_{gef.} = 59{,}11$

7-Methyl-3-isopropyloktadien(2,6)-säurechlorid.



Die Darstellung des Säurechlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe vorgenommen.

10,5 g der ungesättigten Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (Kp_{11} 159—161°) wurden in 50 ccm trockenem tiophenfreiem Benzol gelöst und dann vorsichtig 11,2 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Die Lösung nahm hierbei bald eine braunschwarze Färbung an.

Destillation bei 2 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 95—105° 10 g schwachgelb gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit

Rückst.: verkohlt.

Der Hauptlauf der ersten Destillation wurde nochmals fraktioniert.

Kp_4 108—110° 8,8 gelb gefärbte Flüssigkeit.

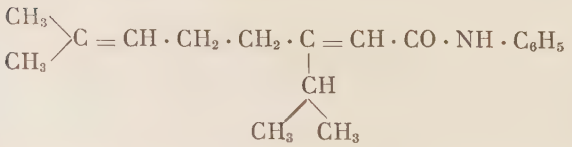
Ausbeute: 74% der Theorie.

Cl-Bestimmung: 126,6 mg Substanz 84,4 mg AgCl

$C_{12}H_{19}OCl$ Ber.: Cl 16,54%

Gef.: Cl 16,49%

7-Methyl-3-isopropyloktadien(2,6)-säureanilid.



Die Darstellung des Anilids geschah wie in der vorigen Versuchsreihe.

8,8 g des Säurechlorids $C_{12}H_{19}OCl$ (Kp_4 108—110°) in 30 ccm trockenem Äther ließ man in eine Lösung von 7,7 g frisch destilliertem Anilin in 30 ccm trockenem Äther tropfen.

Destillation bei 0,5 mm.

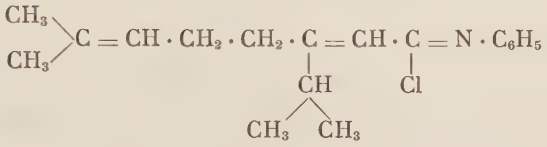
Vorlauf: bis 198° wenig sublimierendes gelbliches Produkt
Hauptm.: 198—200° 6,2 g rotbraunes stark viskoses Öl
Rückst.: etwa 2 g unter Zersetzung verkohlt.

Ausbeute: 58% der Theorie.

N-Bestimmung: 3,521 mg Substanz 0,157 ccm N_2 (18°; 747 mm)

$C_{18}H_{25}ON$ Ber.: N 5,16%
Gef.: N 5,30%

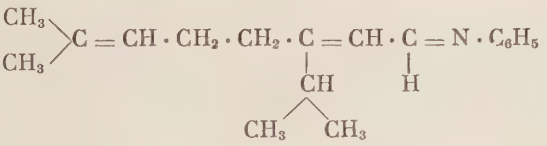
Imidchlorid $C_{18}H_{24}NCl$.



Die Darstellung des Imidchlorids wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

6 g Anilid $C_{18}H_{25}ON$ ($Kp_{0,5}$ 198—200°) wurden in 30 ccm trockenem thiophenfreiem Benzol gelöst und dazu unter Wasserkühlung allmählich 4,6 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das Imidchlorid blieb als ölige, dunkelbraune, nicht destillierbare Flüssigkeit zurück. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern in 20 ccm trockenem Äther gelöst und der Reduktion zugeführt.

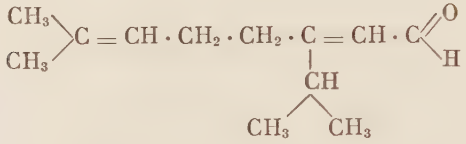
Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base $C_{18}H_{25}N$.



Die Reduktion des Imidchlorids zur Schiffschen Base wurde wie in der vorigen Versuchsreihe mit Hilfe von Chromoacetat ausgeführt.

In die Lösung von 10 g trockenem Chlorwasserstoff in 150 ccm trockenem Äther wurde zunächst 13 g Chromoacetat, dann das Imidchlorid in 20 ccm trockenem Äther unter dauerndem Rühren gegeben, wobei sich das Reaktionsprodukt braun färbte. Es wurde dann noch weitere 3 Stunden turbiniert. Man gewann 6 g der dunkelbraunen Chromdoppelverbindung, die wie früher aufgearbeitet wurde. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 7 g eines hellbraunen Öles, das Rohprodukt der Schiffschen Base, das der Spaltung unterworfen wurde.

7-Methyl-3-isopropyloktadien(2,6)-al-1.



Die Spaltung der Schiffschen Base $C_{18}H_{25}N$ zum Aldehyd wurde wie in der vorigen Versuchsreihe ausgeführt.

Man unterwarf 7 g der Schiffschen Base der Spaltung mit 10%iger Oxalsäure und destillierte den gebildeten Aldehyd im Wasserdampfstrom.

Destillation im H_2-Strom bei 12 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 115—117° 0,9 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.

Rückst.: wenig verharzt.

Ausbeute: 23,6% der Theorie.

Geruch: Schwache Fettnuance, jedoch wesentlich frischer und pfefferminzartiger als der isomere Aldehyd $C_{12}H_{20}O$.

Analyse: 28,3 mg Substanz 83,3 mg CO_2 28,6 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O$ Ber.: C 80,00% H 11,20%
Gef.: C 80,28% H 11,31%

Bestimmung der Molekularrefraktion:

$d_4^{18} = 0{,}8999$ $MR_{ber.} = 57{,}233$ für $C_{12}H_{20}O' \mid^{=}_{2}$ + Inkr.
$n_D^{20} = 1{,}4850$ $MR_{gef.} = 57{,}35$

p-Nitrophenylhydrazon.

Das p-Nitrophenylhydrazon des Aldehyds wurde wie in der vorigen Versuchsreihe dargestellt.

Nach kurzem Stehen fielen orangefarbene Blättchen aus, die aus wässrigem Methanol umkristallisiert den Smp. 135—136° zeigten.

N-Bestimmung: 4,882 mg Substanz 0,572 ccm N_2 (20°; 746 mm)

$C_{18}H_{26}O_2N_3$ Ber.: N 13,28%

Gef.: N 13,39%

Teil II.

2-Cetyl-4-aethyl-7-methyloktansäure.

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_{16}H_{33}}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH$$

Isoamyläthylmalonester.

Zu der erkalteten Lösung von 115,5 g (5 Mol) Natrium in 250 ccm (5,5 Mol) absolutem Äthanol wurde in zwei Portionen 100 g (5 Mol) Äthylmalonester, dann tropfenweise 95 g (5 Mol) Isoamlybromid gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde noch 2 Stunden bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion am Wasserbad gekocht und der Alkohol abdestilliert. Hierauf gab man zum gelbgefärbten Reaktionsprodukt zur Lösung des ausgefallenen Natriumbromids Wasser zu, trennte das gelbliche Öl von der wässerigen Schicht und ätherte diese noch zweimal aus. Das Öl und die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Calziumchlorid getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen. Kp_{15} 130—133°; 150 g farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 80,5% der Theorie.

Analyse: 30,2 mg Substanz 72,3 mg CO_2 28,8 mg H_2O

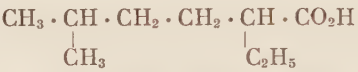
$C_{14}H_{26}O_4$ Ber.: C 65,11% H 10,73%

Gef.: C 65,28% H 10,66%

Isoamyläthylmalonsäure.

220 g (1,1 Mol) Äthylisoamylmalonester wurden mit 150 g Kaliumhydroxyd (3 Mol) in 150 ccm Wasser unter Zugabe von wenig Methanol 10 Stunden am Wasserbad der Verseifung unterworfen, und hierauf das Kaliumsalz der substituierten Malonsäure unter Eiskühlung bis zur kongosauren Reaktion angesäuert. Die freie Säure fiel hierbei als schwachgelb gefärbtes Öl aus, welches in Äther gelöst mit wenig Wasser gewaschen wurde, da die Säure leicht wasserlöslich ist. Man trocknete mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Es hinterblieb ein gelbliches viskoses Öl.

5-Methyl-2-äthylhexansäure.



Die viskose Äthylisoamylmalonsäure wurde unter Rückfluß im Ölbad bei 180—200° 3 Stunden dekarboxyliert und hierauf im Vacuum destilliert, wobei unter starker Blasenbildung noch unabgespaltenes Kohlendioxyd abgegeben wurde. Die Säure ging hierauf bei Kp_{14} 122—124° als farblose, viskose Flüssigkeit über. 106 g.

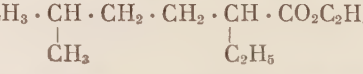
Ausbeute: 79% der Theorie.

Analyse: 29,8 mg Substanz 74,7 mg CO_2 29,8 mg H_2O

$C_9H_{18}O_2$ Ber.: C 68,35% H 11,37%

Gef.: C 68,42% H 11,28%

5-Methyl-2-äthylhexansäureäthylester.



In eine Lösung von 35 g (0,22 Mol) 5-Methyl-2-äthylhexankarbonsäure in 130 g (2,8 Mol) Äthanol wurde unter Erhitzung am Wasserbad trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und dann noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf wusch man mit Wasser, behandelte zur Entfernung unveresterter Säure mit verdünnter Sodalösung, wusch erneut aus und ätherte zweimal aus. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge mit Calziumchlorid und Abäthern hinterblieben 40 g einer schwachgelb gefärbten Flüssigkeit, die einer Destillation unterzogen wurde. Kp_{15} 83—84°; 31,7 g farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 80% der Theorie.

Analyse: 34,6 mg Substanz 90,1 mg CO_2 36,5 mg H_2O

$C_{11}H_{22}O_2$	Ber.:	C 70,97%	H 11,83%
	Gef.:	C 71,05%	H 11,80%

5-Methyl-2-äthylhexan-ol-1 [18]).

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2OH$$

Auf 63,5 g (2,75 Mol) auf 100° erhitztes Natrium wurde in einer Portion unter gutem Rückfluß die Lösung von 31,7 g (0,17 Mol) 5-Methyl-2-äthylhexankarbonsäureäthylester in 850 ccm (2,8 Mol) siedendem absolutem Athanol gegossen. Nachdem die äußerst stürmische Wasserstoffentwicklung sich beruhigt hatte, erhitzte man bis zur völligen Lösung des Natriums unter Zugabe von etwas wässrigem Äthylalkohol. Nach Abkühlen wurde zur erstarrten Lösung des Natriumsalzes der unreduzierten Säure Wasser zugegeben, der Äthylalkohol abdestilliert und ausgeäthert.

Die wässrige Schicht enthielt das Natriumsalz der Säure, aus dem man durch Ansäuern und Aufarbeiten in der oben beschriebenen Weise wieder 45% der 5-Methyl-2-äthylhexankarbonsäure zurückgewann.

Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der gelbgefärbte Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen. Kp_{15} 90—93°; 8,5 g farblose, muskatähnlich riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 39% der Theorie.

Analyse: 28,7 mg Substanz 79,1 mg CO_2 35,3 mg H_2O

$C_9H_{20}O$	Ber.:	C 75,00%	H 13,89%
	Gef.:	C 75,18%	H 13,76%

5-Methyl-2-äthylhexylbromid.

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2Br$$

8,5 g 5-Methyl-2-äthylhexanol wurden 15 Stunden lang mit 130 g 66%iger Bromwasserstoffsäure gekocht, das braune Reak-

---

[18]) Bouveault, Blanc C 1903 II, 418; C 1905 III, 1700.

tionsgemisch mit Wasser verdünnt und viermal ausgeäthert. Man vereinigte die Ätherauszüge, entfernte die letzten Reste von Bromwasserstoffsäure mit Sodalösung, wusch noch zweimal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Der schwarzbraune flüssige Rückstand wurde im Vacuum destilliert. Kp_{15} 80—82°; 8,5 g schwachgelb gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit.

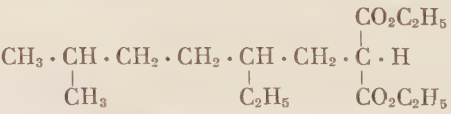
Brombestimmung: 187,3 mg Substanz 170,7 mg AgBr

$C_9H_{19}Br$ Ber.: Br 38,79%
Gef.: Br 38,61%

Cetylbromid [19]).

25 g Cetylalkohol wurden mit 70 g 66%iger Bromwasserstoffsäure 4 Stunden am Wasserbad erhitzt. Es entstand ein braunes Öl, welches beim Erkalten fest wurde. Man goß die überschüssige Bromwasserstoffsäure ab, extrahierte den nicht umgesetzten Cetylalkohol mit Äthanol, filtrierte vom festen Cetylbromid ab und löste dieses in Äther. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der schwarz gefärbte flüssige Rückstand im Vacuum destilliert. Kp_{15} 190—192°; 22 g farblose Flüssigkeit, die mit Eis gekühlt erstarrte. Smp. 15°. Ausbeute: 70% der Theorie.

5-Methyl-2-äthylhexylmalonsäurediäthylester.



Zu Natriumalkoholat, hergestellt aus 1,1 g (0,048 Mol) Natrium und 27 ccm (0,07 Mol) absolutem Äthanol wurden 7 g (0,048 Mol) trockener Malonester und darauf tropfenweise 8,5 g (0,041 Mol) des Bromids $C_9H_{19}Br$ (Kp_{15} 80—82°) gegeben. Die Reaktion trat erst nach Erwärmung ein, wobei das gebildete Produkt unter Ausfallen von Natriumbromid gelbliche Farbe annahm. Es wurde dann noch 5 Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht und in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Destillation bei 20 mm. Kp_{20} 160—164°; 6,8 g farblose Flüssigkeit.

[19]) Norris u. Murice, Am. Soc. 38, 1072—77 (1916).

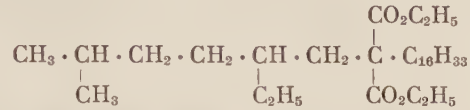
Ausbeute: 63,8% der Theorie.

Analyse: 29,2 mg Substanz 72, mg CO_2 27,3 mg H_2O

$C_{16}H_{30}O_4$ Ber.: C 67,13% H 10,49%

Gef.: C 67,28% H 10,47%

5-Methyl-2-äthylhexyl-cetylmalonsäurediäthylester.



6,8 g (0,00238 Mol) des Esters $C_{16}H_{30}O_4$ (Kp_{20} 160—164°) wurden zu einer Lösung von 0,55 g (0,00238 Mol) Natrium in 80 ccm (0,0024 Mol) absolutem Alkohol gegeben und dann 7,3 g (0,00238 Mol) Cetylbromid (Kp_{15} 80—82°) zugetropft, hierauf das schwachgelbe Reaktionsgemisch noch 4 Stunden am Wasserbad gekocht und wie früher aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelber flüssiger Rückstand, der einer Hochvacuumdestillation unterworfen wurde. $Kp_{0.15}$ 172—174°; 6,3 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit.

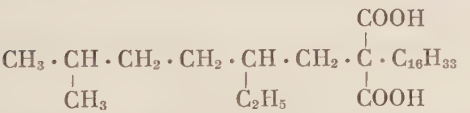
Ausbeute: 64,8% der Theorie.

Analyse: 34,2 mg Substanz 94,2 mg CO_2 37,3 mg H_2O

$C_{32}H_{62}O_4$ Ber.: C 75,29% H 12,16%

Gef.: C 75,40% H 12,19%

5-Methyl-2-äthylhexyl-cetylmalonsäure.



6,3 g Malonester $C_{32}H_{62}O_4$ ($Kp_{0,15}$ 172—174°) wurden während 14 Stunden mit 3 g 50%iger Kalilauge und wenig Methanol am Wasserbad verseift; hierauf bei Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion angesäuert, das ausgefallene Kaliumchlorid in möglichst wenig Wasser gelöst und ausgeäthert. Man entfernte die Salzsäure aus der ätherischen Lösung mit wenig Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Es hinterblieben 5,8 g eines gelblichen viskosen Öles.

2-Cetyl-4-äthyl-7-methyloktansäure.

5,8 g der gelben viskosen zweifach substituierten Malonsäure wurden 1½ Stunden im Ölbad unter Rückfluß bei 180—200° dekarboxyliert. Die flüssige farblose Säure wurde hierauf im Hochvacuum destilliert. $Kp_{0,15}$ 202—204°; 3,1 g farblose, schweißartig riechende Flüssigkeit, die nach 4stündigem Stehen und Kühlen teilweise erstarrte.

Analyse: Ber.: C 79,3% H 13,16%
$C_{27}H_{54}O_2$ Gef.: C 78,78% H 13,30%

Wegen der halbfesten, halbflüssigen Konsistenz wurde die Carbonsäure nochmals destilliert. $Kp_{0,15}$ 202—204°; 1,6 g farblose Flüssigkeit, die bei Kühlung wieder nur teilweise erstarrte.

Analyse: 3,348 mg Substanz 3,94 mg H_2O 9,71 mg CO_2
Ber.: C 79,3% H 13,16%
Gef.: C 79,10% H 13,17%

Die Substanz wurde auf Ton gepreßt. Man gewann 0,6 g eines festen Anteils, der aus Alkohol umgefällt wurde. Weiße amorphe Masse. Smp. 61—63°. Der flüssige Anteil wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgetrieben und die gewonnenen 0,8 g analysiert. Er erwies sich auch als analysenrein, sodaß die flüssige Beschaffenheit nur auf minimale Verunreinigungen zurückzuführen ist. Ihre völlige Beseitigung kann über das Amid erreicht werden.

Analyse: 4,053 mg Substanz 11,67 mg CO_2 4,67 mg H_2O
$C_{27}H_{54}O_2$ Ber.: C 79,03% H 13,16%
Gef.: C 78,53% H 12,90%

7-Methyl-4-äthyl-2-cetyloktansäurechlorid.

A. Fester Anteil.

0,6 g Säure wurde mit 0,32 g Phosphorpentachlorid vereinigt, wobei bald eine klare Lösung entstand. Es wurde dann noch zur völligen Lösung des Phosphorpentachlorids am Wasserbad erhitzt. Das gebildete Phosphoroxychlorid saugte man im Vacuum unter vorsichtigem Erwärmen ab. Nach Abkühlen blieb das farblose Säurechlorid flüssig.

B. Flüssiger Anteil.

0,8 g Säure wurden mit 0,41 g Phosphorpentachlorid behandelt und wie oben aufgearbeitet. Das Säurechlorid erstarrte in der Kälte auch nicht.

7-Methyl-4-äthyl-2-cetyloktansäureamid.

A. Fester Anteil.

Das oben gewonnene Säurechlorid (A) wurde in 10 ccm trockenem Äther gelöst und dann unter Eiskühlung 30 Min. lang trockenes Ammoniak eingeleitet. Zum Kolbeninhalt wurde hierauf Wasser gegeben und die farblose ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb eine farblose amorphe Masse, die sich leicht in heißem Äthanol und Aceton, dagegen schwer in heißem Wasser löste. Nach Umfällen aus Alkohol und Wasser erhielt man 0,4 g eines farblosen amorphen Pulvers. Smp. 93—95°.

Analyse: 35,0 mg Substanz 1,088 ccm N_2 (23°; 740 mm)

31,6 mg Substanz 91,6 mg CO_2 38,1 mg H_2O

Ber.: N 3,42% C 79,14% H 13,53%

Gef.: N 3,49% C 79,06% H 13,47%

B. Flüssiger Anteil.

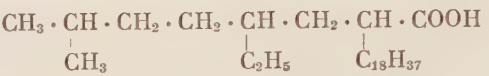
Das oben gewonnene Säurechlorid (B) wurde ebenfalls in der beschriebenen Weise in das Säureamid verwandelt. Aus Äthanol und Wasser 0,6 g eines farblosen amorphen Pulvers. Smp. 94—95°. Mischschmelzpunkt der beiden Säureamide 93—95°.

Verseifung des Säureamids aus der flüssigen Säure.

0,6 g Säureamid wurden mit 0,2 g Kaliumhydroxyd in 0,2 g Wasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Nach Abkühlen fiel die Säure beim Ansäuern fest, amorph aus. Sie wurde ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers und Abkühlen hinterblieb die Säure als farblose feste, amorphe Masse. Sie wurde aus Alkohol umgefällt. 0,35 g Smp. 61—63°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglich festen Anteil der Karbonsäure zeigte keine Depression.

2-Stearyl-4-aethyl-7-methyloktansäure.

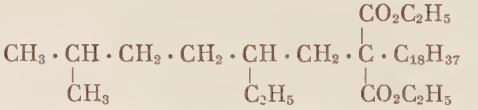


Stearylbromid.

25 g Stearylalkohol wurden mit 100 g 66%iger Bromwasserstoffsäure 12 Stunden am Wasserbad erhitzt. Die braune Reaktionsmasse ließ man in Eis erstarren und wusch die unverbrauchte Bromwasserstoffsäure mit Wasser heraus. Nachdem der nicht in Reaktion getretene Stearylalkohol mit Äthanol extrahiert worden war, nahm man das Bromid in Äther auf, trocknete die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und trieb den Äther ab. Es hinterblieb ein braunschwarzes Öl, das im Vacuum destilliert wurde. Kp_{15} 210—212°; 25,1 g farblose Flüssigkeit, die nach halbstündigem Stehen erstarrte. Smp. 28°.

Ausbeute: 81% der Theorie.

5-Methyl-2-äthylhexyl-stearylmalonsäurediäthylester.



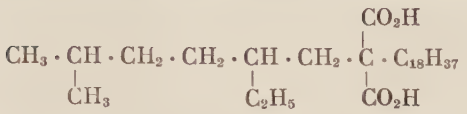
In eine absolut alkoholische Lösung von Natriumalkoholat, bereitet aus 0,6 g Natrium und 25 ccm absolutem Alkohol, ließ man zuerst 7,5 g vom Malonester $C_{16}H_{30}O_4$ (Kp_{20} 160—164°) (vgl. oben), dann 8,7 g Stearylbromid tropfen. Nach 12stündigem Kochen am Wasserbad war die alkalische Reaktion völlig verschwunden, wobei das Reaktionsprodukt schwachgelbe Farbe angenommen hatte. Es wurde hierauf in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet und im Hochvacuum destilliert. $Kp_{0,2}$ 198—200°; 8,7 g farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 69,2% der Theorie.

Analyse: 27,6 mg Substanz 96,9 mg CO_2 29,7 mg H_2O

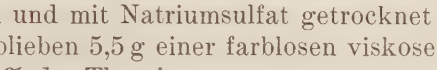
$C_{34}H_{66}O_4$	Ber.:	C 75,84%	H 12,27%
	Gef.:	C 75,96%	H 12,32%

5-Methyl-2-äthylhexyl-stearylmalonsäure.



8,7 g des Malonesters $C_{34}H_{66}O_4$ ($Kp_{0,2}$ 198—200°) wurden mit 7,5 g Kaliumhydroxyd in 7,5 ccm Wasser 14 Stunden unter Rückfluß der Verseifung unterworfen. Die Lösung hatte sich nach dieser Zeit homogen rotbraun gefärbt. Sie wurde unter Eiskühlung angesäuert, wobei die freie Säure als farbloses Öl ausfiel, das in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Abäthern hinterblieben 5,5 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit. Ausbeute: 75% der Theorie.

7-Methyl-4-äthyl-2-stearyloktansäure.



5,5 g der 5-Methyl-2-äthylhexyl-stearylmalonsäure wurden im Ölbad 3 Stunden bei 200° decarboxyliert. Es hinterblieb eine weiße viskose Flüssigkeit, die einer Hochvacuumdestillation unterworfen wurde. $Kp_{0,2}$ 222°; 3,4 g einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nur teilweise erstarrte. Sie wurde darum auf Ton gepreßt. Der feste Anteil wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. 2,3 g weißes amorphes Produkt. Smp. 68—69°.

Analyse: 3,522 mg Substanz 10,32 mg CO_2

$C_{29}H_{58}O_2$	Ber.:	C 79,72%	H 13,52%
	Gef.:	C 79,91%	H 13,66%

Der flüssige Anteil wurde mit Äther aus dem Ton extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand (1,1 g) wieder analysiert.

Analyse: 4,137 mg Substanz 12,01 mg CO_2 5,54 mg H_2O

$C_{29}H_{58}O_2$	Ber.:	C 79,72%	H 13,52%
	Gef.:	C 79,81%	H 13,41%

Auch hier konnte der flüssige Teil über das Amid restlos gereinigt werden.

7-Methyl-4-äthyl-2-stearyloktansäurechlorid.

A. Fester Anteil.

2,3 g Säure wurde mit 0,98 g Phosphorpentachlorid vereinigt und in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das farblose Säurechlorid erstarrte nicht in der Kälte.

B. Flüssiger Anteil.

1,1 g Säure wurde mit 0,52 g Phosphorpentachlorid behandelt. Das Säurechlorid blieb auch in der Kälte flüssig.

7-Methyl-4-äthyl-2-stearyloktansäureamid.

A. Fester Anteil.

Das oben gewonnene Säurechlorid (A) wurde in 20 ccm trockenem Äther gelöst, 30 Min. trockenes Ammoniak eingeleitet und wie früher aufgearbeitet. Das farblose feste Amid löste sich leicht in heißem Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Nach Umfällen aus heißem Alkohol und Wasser erhielt man 1,8 g eines farblosen amorphen Produktes von Smp. 84—86°.

Analyse: 33,6 mg Substanz 0,980 ccm N_2 (23°; 743 mm)
29,2 mg Substanz 85,2 mg CO_2 35,1 mg H_2O
Ber.: N 3,20% C 79,56% H 13,50%
Gef.: N 3,29% C 79,63% H 13,44%

B. Flüssiger Anteil.

Das oben gewonnene Säurechlorid (B) wurde in gleicher Weise in das Säureamid verwandelt. Man erhielt aus Alkohol und Wasser umgefällt 0,5 g eines farblosen festen, amorphen Produktes. Smp. 84—86°.

Mischschmelzpunkt der beiden Säureamide 84—86°.

Verseifung des Säureamids aus flüssigem Anteil der Karbonsäure $C_{29}H_{58}O_2$.

0,8 g Säureamid wurden mit 0,2 g Kaliumhydroxyd in 0,2 g Wasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf dem

Wasserbad gekocht. Beim Ansäuern fiel die Säure als farbloses Öl aus, das auch in der Kälte nicht erstarrte. Es wurde dann wie früher aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Äthers und Abkühlen hinterblieb ein farbloses Öl, das nach Animpfen zu einer festen farblosen Masse erstarrte. Nach Umfällen aus Äthanol erhielt man 0,5 g eines farblosen, amorphen Produktes vom Smp. 68—69°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglich festen Anteil der Karbonsäure zeigte keine Depression.

4, 5, 6, 9-Tetramethyl-2-duodecyldecansäure.

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_{12}H_{25}}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH$$

Methylisoamylacetessigester.

Zu einer Lösung von 16 g (0,7 Mol) Natrium in 300 ccm (0,8 Mol) absolutem Äthanol wurden zuerst 100 g (0,7 Mol) Methylacetessigester (Kp_{760} 180°), dann 105 g (0,7 Mol) Isoamylbromid tropfenweise in der Siedehitze zugegeben. Das Reaktionsprodukt färbte sich gelb. Nach 20stündigem Kochen war die alkalische Reaktion noch nicht völlig verschwunden. Man neutralisierte, verdampfte den Äthylalkohol, gab Wasser zur Lösung des ausgefallenen Natriumbromids dazu, ätherte zweimal aus, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat, vertrieb den Äther und destillierte den dunkelgelben Rückstand im Vacuum.

Destillation bei 12 mm.

Vorlauf:	bis 126°	7,5 g	farblos
Hauptm.:	126—128°	98 g	schwachgelb gefärbte Flüssigkeit
Rückst.:	über 128°	2 g	verharzt.

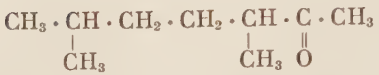
Ausbeute: 66% der Theorie.

Analyse: 31,7 mg Substanz 78,5 mg CO_2 29,3 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber.: C 67,39% H 10,36%

Gef.: C 67,51% H 10,33%

3,6-Dimethylheptan-on-2.



98 g Methylisoamylacetessigester (Kp_{12} 126—128°) wurden während 8 Stunden am Drathnetz kochend mit 300 g Bariumhydroxyd in 2 L Wasser der Ketonspaltung unterworfen. Man destillierte hierauf das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrom, wobei sich das Keton als farblose Flüssigkeit auf dem Wasser in der Vorlage abschied. Man ätherte zweimal aus, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge mit Calziumchlorid, verdampfte den Äther und destillierte den farblosen Rückstand im Vacuum.

Destillation bei 12 mm.

Vorlauf: bis 69° 1,5 g farblos

Hauptm.: 69—71° 40 g farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit

Rückst.: über 71° etwa 1 g dunkelgelb.

Ausbeute: 61,5% der Theorie.

Geruch: süßlich, fruchtartig.

Analyse: 2,890 mg Substanz 3,28 mg H_2O 8,02 mg CO_2

$C_9H_{18}O$ Ber.: C 75,99% H 12,76%

Gef.: C 75,69% H 12,43%

Semicarbazon.

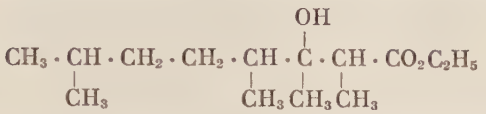
Je 3 Spatelspitzen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurden in wenig destilliertem Wasser gelöst und dazu erst wenige Tropfen des Ketons, dann etwas Methanol zur Mischung der beiden Phasen gegeben. Nach 12stündigem Stehen bei 15—20° schieden sich weiße Blättchen ab, die aus wenig Methanol und Wasser umkristallisiert den Smp. 134—135° zeigten.

N-Bestimmung: 4,067 mg Substanz 0,759 ccm N_2 (20°; 746 mm)

$C_{10}H_{21}ON_3$ Ber.: N 21,13%

Gef.: N 21,34%

2,3,4,7-Tetramethyl-3-oxyoktansäureäthylester.



3,6-Dimethylheptan-on-2 wurde nach Reformatzky mit Zink und α-Brompropionsäureäthylester umgesetzt.

Wegen der besonders schlechten Ausbeute (10%) wurde ein Parallelversuch ausgeführt, bei dem man den α-Brompropionester allein mit Zink reagieren ließ. 10 g α-Brompropionester (2 Mol) wurden in 10 ccm thionphenfreiem Benzol gelöst und in der üblichen Weise mit Zink umgesetzt.

Destillation bei 760 mm.

1. bis 90° 7 g farblos (Benzol)
2. 99—105° 4 g farblos (Propionester)
3. 120—160° 3,5 g farblos (unveränderter Brompropionester)
4. Rückstand: 1,5 g verharzt.

Hierauf wurde die ursprüngliche Reaktion unter etwas variierten Versuchsbedingungen wiederholt.

35 g Keton wurde in 35 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst, etwas Zink und wenig Brompropionester zugegeben und die Reaktion am Drahtnetz durch Erwärmen in Gang gebracht. Hierauf wurde ohne weitere Erwärmung abwechselnd Zink (im ganzen 16 g) zugegeben und Brompropionester zugetropft (im ganzen 41 g), sodaß das Keton stets im Überschuß vorhanden war. Nach beendeter Zugabe von beiden Stoffen ließ man zu Ende reagieren und erwärmte noch 1 Stunde am Wasserbad. Die weitere Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise.

Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: bis 120° 76 g farblos, starker Ketongeruch

Hauptm.: 120—123° 8,5 g schwachgelb gefärbte Flüssigkeit

Rückst.: 1 g verharzt.

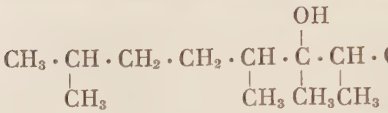
Ausbeute: 19% der Theorie.

Analyse: 29,5 mg Substanz 75,0 mg CO_2 30,5 mg H_2O

$C_{14}H_{28}O_3$ Ber.: C 69,36% H 11,65%

Gef.: C 69,42% H 11,55%

2,3,4,7-Tetramethyl-3-oxyoktansäure.



25 g Oxyester wurden mit einer methanolischen Kalilauge verseift, die man aus 17,2 g Kaliumhydroxyd, 35 ccm Wasser und 25 ccm Methanol herstellte. Nach 30 Min. war die ursprünglich zweischichtige Lösung homogenisiert, hatte aber starken Ketongeruch angenommen. Der Alkohol wurde im Vacuum abgedampft, der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

Aus der ätherischen Lösung wurden 6 g Keton zurückgewonnen. Die ätherunlösliche alkalische Lösung wurde unter Eiskühlung kongosauer gemacht, wobei die Oxysäure als gelbes Öl ausfiel. Es wurde darauf in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet und im Vacuum destilliert.

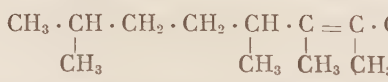
Destillation bei 15 mm.

Vorlauf: —
Hauptm.: 165—167° 10 g farbloses viskoses Öl
Rückst.: etwa 1 g braun.

Ausbeute: 46% der Theorie.

Analyse: 30,5 mg Substanz 74,2 mg CO_2 30,4 mg H_2O
$C_{12}H_{24}O_3$ Ber.: C 66,63% H 11,19%
Gef.: C 66,72% H 11,15%

2,3,4,7-Tetramethyl-okten(2)-säure.



10 g Oxysäure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 5 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet.

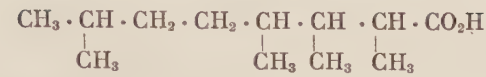
Destillation bei 12 mm.

Vorlauf: bis 128° 5,4 g gelb
Hauptm.: 128—131° 6,2 g gelbe Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g verharzt.

Ausbeute: 68% der Theorie.

Analyse: 34,6 mg Substanz 95,2 mg CO_2 35,5 mg H_2O
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber.: C 72,69% H 11,19%
Gef.: C 62,82% H 11,47%

2,3,4,7-Tetramethyloktansäure.



15,5 g der ungesättigten Säure wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und bei Normaldruck (22°; 742 mm) mit Hilfe eines Katalysators hydriert, den man vorher aus 20 ccm Palladiumchlorür und Tierkohle in der üblichen Weise bereitete. Nach $5^1/_2$ Stunden war die Wasserstoffabsorption beendet: 1,6 L H_2 (theoretische Menge: 1,65 L). Es wurde dann wie früher aufgearbeitet.

Destillation bei 11 mm.

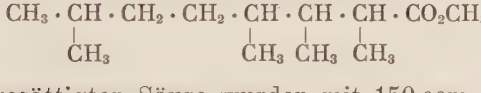
Vorlauf: —
Hauptm.: 114—116° 15 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: wenig verharzt.

Ausbeute: 96% der Theorie.

Analyse: 34,1 mg Substanz 89,8 mg CO_2 36,9 mg H_2O

$C_{12}H_{24}O_2$ Ber.: C 71,96% H 12,09%
Gef.: C 71,83% H 12,13%

2,3,4,7-Tetramethyloktansäuremethylester.



18 g der gesättigten Säure wurden mit 150 ccm absolutem Methanol vereinigt und unter Erhitzen am Wasserbad trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde noch 1 Stunde gekocht, das Methanol im Vacuum vertrieben, Wasser dazugegeben und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gewaschen und mit Calziumchlorid getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das im Vacuum fraktioniert wurde.

Destillation bei 15 mm.

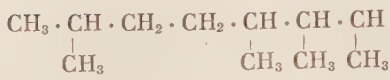
Vorlauf: bis 105° 0,5 g farblos
Hauptm.: 105—107° 16,8 g farblose Flüssigkeit
Rückst.: etwa 1 g verharzt.

Ausbeute: 88,5% der Theorie.

Analyse: 27,6 mg Substanz 73,8 mg CO_2 30,0 mg H_2O

$C_{13}H_{26}O_2$ Ber.: C 72,83% H 12,23%
Gef.: C 72,95% H 12,18%

2,3,4,7-Tetramethyloktan-ol-1.



16,8 g 2,3,4,7-Tetramethyloktankarbonsäuremethylester wurden nach Beauveault-Blanc, in 300 ccm absolutem siedendem Äthanol gelöst und mit 30 g Natrium reduziert. Nach beendeter Reaktion wurde in der früheren Weise aufgearbeitet und im Vacuum fraktioniert.

Destillation bei 11 mm.

Vorlauf: bis 114° 0,7 g farblos

Hauptm.: 114—116° 6,5 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: etwa 1,5 g braun, verharzt.

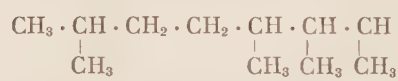
Ausbeute: 44,3% der Theorie.

Analyse: 30,8 mg Substanz 85,5 mg CO_2 37.1 mg H_2O

$C_{12}H_{26}O$ Ber.: C 77,38% H 13,54%

Gef.: C 77,44% H 13,46%

2,3,4,7-Tetramethyloktylbromid.



6,5 g des Alkohols $C_{12}H_{26}O$ (Kp_{11} 114—116°) wurden mit 7 ccm 66%iger Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 5 Stunden auf 140° erhitzt. Die schwarz gefärbte, homogene Flüssigkeit wurde hierauf in Wasser gegossen, zweimal ausgeäthert, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Calziumchlorid getrocknet und nach Verdampfen des Äthers das dunkelbraune Öl im Vacuum fraktioniert.

Destillation bei 12 mm.

Vorlauf: 106° wenige Tropfen

Hauptm.: 106—108° 7,5 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: etwa 2 g verharzt.

Ausbeute: 86% der Theorie.

Brom-Bestimmung: 165,3 mg Substanz 106,8 mg AgBr

$C_{12}H_{25}Br$ Ber.: Br 27,56%

Gef.: Br 27,49%

Duodecylmalonsäurediäthylester.

2,6 g Natrium wurden in 70 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und dazu 16,3 g Malonester und 28,2 g Duodecylbromid ($Kp_{0,35}$ 119—120°) gegeben. Die Reaktion trat erst nach Erwärmen am Wasserbad ein. Es wurde noch $3^1/_2$ Stunden gekocht, wobei der Kolbeninhalt eine schwachgelbe Färbung annahm und in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das im Vacuum destilliert wurde.

Destillation bei 0,45 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 170—173° 30,5 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: 1 g gelb.

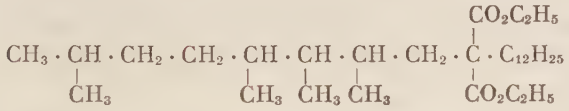
Ausbeute: 82,5% der Theorie.

Analyse: 31,3 mg Substanz 80,2 mg CO_2 30,5 mg H_2O

$C_{19}H_{46}O_4$ Ber.: C 69,55% H 11,06%

Gef.: C 69,80% H 10,90%

2,3,4,7-Tetramethyloktyl-duodecyl-malonsäurediäthylester.



Zu der Lösung von 0,7 g Natrium in 30 ccm absolutem Methanol wurde zunächst 9,9 g Duodecylmalonester und dann 7,5 g vom 2,3,4,7-Tetramethyloktylbromid gegeben. Nach 6stündigem Kochen war die alkalische Reaktion noch nicht völlig verschwunden. Es wurde darauf neutralisiert und wie beim Duodecylmalonester aufgearbeitet.

Destillation bei 0,35 mm.

Vorlauf: bis 182° 1,7 g farblos

Hauptm.: 182—184° 7,7 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: etwa 0,5 g braun.

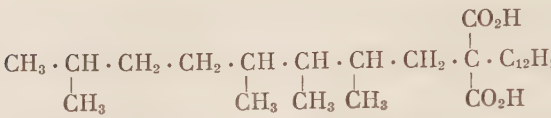
Ausbeute: 54% der Theorie.

Analyse: 27,8 mg Substanz 76,2 mg CO_2 29,9 mg H_2O

Ber.: C 74,94% H 12,17%

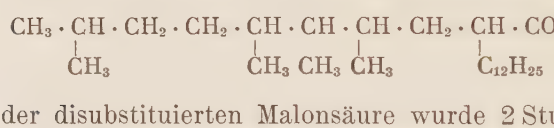
Gef.: C 74,75% H 12,05%

2,3,4,7-Tetramethyloktylduodecylmalonsäure.



7,7 g 2,3,4,7-Tetramethyloktylduodecylmalonsäurediäthylester wurden mit 3 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Methanol 12 Stunden am Wasserbad kochend der Verseifung unterworfen. Man verdünnte dann mit Wasser und säuerte bis zur kongosauren Reaktion an. Die Säure fiel hierbei als farbloses Öl aus. Sie wurde zweimal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterblieben 5,1 g eines farblosen Öles, welches beim Abkühlen nicht erstarrte.

4,5,6,9-Tetramethyl-2-duodecyldecansäure.



5,1 g der disubstituierten Malonsäure wurde 2 Stunden am Ölbad bei 180—200° decaboxyliert und hierauf der Destillation unterworfen.

Destillation bei 0,15 mm.

Vorlauf: —

Hauptm.: 197—199° 3 g farblose Flüssigkeit

Rückst.: etwa 0,5 g gelb.

Das Destillat erstarrte beim Erkalten teilweise zu einer festen weißen amorphen Masse. Es wurde darum wie früher auf Ton gepreßt. 1,2 g fester Anteil. Man fällte aus heißem Methanol um und gewann ein weißes amorphes Produkt. Smp. 54—55°.

Analyse: 29,1 mg Substanz 83,2 mg CO_2 34,3 mg H_2O

$C_{26}H_{52}O_2$ Ber.: C 78,20% H 13,02%

Gef.: C 77,98% H 13,19%

Zur Rückgewinnung des flüssigen Anteils wurde der Ton mit Äther extrahiert und nach Abäthern das Öl fraktioniert. $Kp_{0,15}$ 197—199°, 1,1 g farbloses, nicht erstarrendes Öl.

4,5,6,9-Tetramethyl-2-duodecyldecansäurechlorid.

A. Fester Anteil.

1,2 g Säure wurde mit 0,65 g Phosphorpentachlorid vereinigt und in der früheren Weise aufgearbeitet. Das farblose Säurechlorid erstarrte in der Kälte nicht.

B. Flüssiger Anteil.

1,1 g Säure wurde mit 0,57 g Phosphorpentachlorid behandelt. Das Säurechlorid blieb auch in der Kälte flüssig.

4,5,6,9-Tetramethyl-2-duodecyldecansäureamid.

A. Fester Anteil.

Das oben gewonnene Säurechlorid (A) wurde in 20 ccm trockenem Äther gelöst, 30 Min. lang trockenes Ammoniak eingeleitet und in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das farblose feste Amid löste sich leicht in heißem Methanol und Äther, dagegen schwer in heißem Wasser. Nach Umfällen aus heißem Alkohol und Wasser erhielt man 0,9 g eines farblosen amorphen Pulvers. Smp. 113—115°.

Analyse:	32,3 mg Substanz	1,028 ccm N_2 (24°; 752 mm)	
	28,9 mg Substanz	83,6 mg CO_2	34,6 mg H_2O
	Ber.: N 3,57%	C 78,93%	H 13,48%
	Gef.: N 3,62%	C 78,85%	H 13,40%

B. Flüssiger Anteil.

Das oben gewonnene Säurechlorid (B) wurde in gleicher Weise in das Säurechlorid verwandelt. Man erhielt aus Alkohol und Wasser umgefällt, 0,9 g eines farblosen amorphen Pulvers vom Smp. 113—115°.

Mischschmelzpunkt der beiden Säureamide 113—115°.

Verseifung des Säureamids aus der flüssigen Karbonsäure $C_{26}H_{25}O$.

0,9 g Säureamid wurden mit 0,2 g Kaliumhydroxyd in 0,2 g Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches am Wasserbad erhitzt. Beim Ansäuern der Lösung fiel die Säure als farbloses Öl aus, das beim Erkalten nicht erstarrte. Es wurde dann wie früher aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Äthers und Abkühlen hinterblieb ein farbloses Öl, das nach Animpfen zu einer festen farblosen Masse erstarrte. Nach Umfällen aus heißem Alkohol erhielt man 0,6 g eines farblosen amorphen Produktes vom Smp. 54—55°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglich festen Anteil der Karbonsäure zeigte keine Depression.

Lebenslauf.

Am 3. August 1912 wurde ich, Walter Ludwig Körber, als Sohn des dipl. ing. Adolf Körber in Berlin geboren. Ich besitze die österreichische Staatsangehörigkeit.

Vom Herbst 1923 bis Herbst 1930 besuchte ich die „Freie Schul- und Werkgemeinschaft Letzlingen“ und legte im Herbst 1930 mein Abitur der Oberrealschule am Provinzialschulkollegium in Magdeburg ab. Hierauf bezog ich die Universität Berlin um Chemie zu studieren, wo ich am 2. Sept. 1932 mein erstes Verbandsexamen bestand. Nach einem Semester an der Universität in Wien kehrte ich nach Berlin zurück und legte am 26. Februar 1934 dort mein zweites Verbandsexamen ab. Ich begab mich dann nach Frankfurt a. M., um an der dortigen Universität unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun die Promotionsarbeit zu beginnen.

Meine akademischen Lehrer waren in Berlin: Bodenstein, Leuchs, Nernst, Rothe, Schlenk, W. Traube, Westphal, Wohl; in Wien: Marck, Späth; in Frankfurt a. M.: v. Braun, Laibach, Küster.

Die vorliegende Arbeit habe ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun in der Zeit vom Sommersemester 1934 bis zum Anfang des Wintersemesters 1935/36 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. v. Braun, für die Förderung meiner Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.